目錄

第一章

矩陣力學之基本概念

1. 量子力學發展的背景

1913年 Niels Bohr 氏之氫原子理論，不僅準確的計算出氫原子光譜之 Balmer 系線之頻率，且準確的預測到 Lyman, Paschen, Brackett, Pfund 及氦離子 He^+ 各系線。此理論更經 Sommerfeld 氏（1916年）之推進，包涵狹義相對論的修正，其預測之精微結構，旋為 Paschen 氏之實驗證實。又 Moseley 氏（1913年）對各化學元素之 X-線的發現，更予 Bohr 理論以極强支持。

Bohr 理論中引入的新概念，一係所謂穩定態 (stationary state)，一係穩定態變遷時所放射輻射頻率的關係。穩定態概念，殊由 Franck-Hertz 二氏的實驗而獲得（在光譜分析之外的）直接證實。後來 Bohr 理論遇到許多困難而卒為量子力學所取代了，但穩定態的概念，仍是一個基本的概念。所謂穩定態，在最早的 Bohr 理論中（圓形電子軌道），是以一個量子數 n 定的；在 Sommerfeld 理論（在三維空間的橢圓軌道），則係以三個量子數 n, k, m 定的。量子數的數目，等於一個系統的自由度。以

有一個電子的原子言，除了在三維空間的三個自由度外，由經驗結果（光譜線的分析——尤其在 Zeeman 效應中——和 Stern-Gerlach 實驗），後來知道還需加一個自旋的自由度和它的量子數。本段所述，皆見本書第二册甲部量子論之第四，五，六章及乙部量子構造之第一，二章。

上段謂 Bohr 理論引入的第二個新概念，係穩定態的變遷和輻射的頻率關係：

$$h\nu_{mn}=E_m-E_n。\tag{I-1}$$

這個關係祇表出頻率和態能的改變的關係，而未涉及這輻射的强度，且更不涉及原子在態m時如何的決定要躍遷到態n的問題。

爲這類的問題，Bohr（1916—18年）提出“對應原理”，該原理的重要點爲：

(1) 設（I-1）式中之量子數m，n之差，遠小於m或n，

$$\Delta n\equiv m-n \ll m, n$$

則ν_{mn}頻率與該系統按古典力學所得之頻率$\nu_{古典}$略同，

(2) 頻率爲ν_{mn}之輻射之强度，與古典物理中 Fourier 項頻率爲$\nu_{古典}\simeq\nu_{mn}$的振幅平方成正比。

此原理的基本點，係將古典物理視爲量子理論當h常數趨近於零時的極限情形。以此理論應用於輻射之偏極化及在 Zeeman 效應中之選擇定規，均得與實驗相符的結果（詳參閱本書第二册甲部量子論第七章）。

上述皆 Bohr 理論的成功處。1910年代中期至1920年代中期的十餘年中，原子光譜的研究—實驗及理論分析—晉展至速，漸

漸的發現許多結果，不能按 Bohr 理論瞭解的，如：

(1) Bohr 理論對氫原子的能態計算，可準確至 10^8 分之一的程度，惟如企圖推展該理論至氦原子（氫外之最簡單原子），則準確度不及百分之十。但更基本的，是無從知道如何的去採取兩個電子運行的模型。

(2) 各元素的光譜，有有規則的複雜結構（多重譜系）。系譜分析的經驗結果，發現需引入更多的量子數（如 S, L, J，和在磁場時之M）和選擇法則（見本書第二册乙部第一章）。

(3) 鹼金屬原子（Li, Na, K 等）光譜在磁場中所顯示的反常 Zeeman 效應，經 Landé 氏的分析所得複雜的公式，非 Bohr 理論所能解的。

上述 (2)，(3) 兩項問題，經電子自旋觀念之引入（G. E. Uhlenbeck 與 S. A. Goudsmit 氏，1925年），始獲得瞭解。略在電子自旋引入之前，W. Pauli 氏已創其"不相容原理"，解釋了元素有週期性的原因，惟其所引用之量子數之一，S，其物理意義到有了電子自旋理論而始明（見本書第二册乙部第二，三，四，五章）。

2. Heisenberg 理論的出發點

在上節所述的情形下，有些物理學家——以 N. Bohr 氏爲主要領導者——感覺到物理學發展，尤其爲應用於原子結構問題的量子論，支離修補，呈顯缺乏一統的體系，開始懷疑，以爲物

理學需要作基本性的重新建立。

1925年，德國 Werner Heisenberg 氏（1901年12月生）(於1923年前隨 A. Sommerfeld 研究流體動力學之激流（turb-ulence）理論獲得博士學位）去 Göttinger 大學隨 Max Born 氏及丹麥隨 N. Bohr 研究，很快的便創闢了物理學的一新方向，和1924年法國 Louis de Broglie 所提之"物質波"理論，異途同歸的導致量子力學的發展。

Heisenberg 的出發點，是以爲 Bohr 理論中所用的許多觀念，如電子的軌道，頻率等，皆非可直接觀察得到的。他以爲一個物理理論，祇應採用可觀察測量的觀念；在原子的理論中，應出現的是光譜線的頻率，强度，偏極化，和由 Franck-Hertz 實驗顯示的能態等，而不是電子環繞運動的軌道和頻率。他企圖創立一新的理論，祇用光譜線的頻率，强度，偏極化等觀念。他這個觀點，和愛恩斯坦創立狹義相對論時分析"時間"，"空間"觀念所持的觀點相同。愛恩斯坦在狹義相對論上的基本貢獻，是對時間及空間兩觀念，由他們的"度量方法"觀點作定義。這是所謂"運作觀點"（詳參閱本書第四册甲部狹義相對論第三章第1節）。*

Heisenberg 試着建立一個數學系統，包涵觀察的數據（如光譜頻率，强度偏極化度等），而由之可導出新的結果。他接受

---

* 在物理學發展史中，有下述的有趣事。愛恩斯坦是量子論的重要創建人之一，是引入幾率觀念者（本書第二册甲部第九章躍遷理論），但伊不能接受量子力學的基本概念。Heisenberg 和他討論時，謂量子力學即係用愛恩斯坦在相對論的觀點的（所謂以子之矛，攻子之盾），但愛恩斯坦竟說"一個人總有錯的時候"。

Bohr 的對應原理（見下段）。

按古典物理，一個單一週期性的系統，其座標 q 可以一 Fourier 系表之：

$$q(t)=\sum a_n \cos n\omega t+\sum b_n \sin n\omega t$$

$$=a_0+\sum\frac{1}{2}(a_n-ib_n)e^{in\omega t}+\sum\frac{1}{2}(a_n+ib_n)e^{-in\omega t}$$

$$=\sum_{-\infty}^{\infty} q_n e^{in\omega t} \tag{I-2}$$

此處之 q_n 如下

$$q_n=\frac{1}{2}(a_n-ib_n), \qquad q_{-n}=\frac{1}{2}(a_n+ib_n)$$

故有下關係

$$q_{-n}=q_n^* \tag{I-3}$$

按對應原理，頻率爲 $n\omega$ 的幅度爲 q_n，其強度爲

$$|q_n|^2=|q_{-n}|^2=q_n q_{-n} \tag{I-4}$$

（I-2）式有一極重要的性質，即對 $q(t)$ 作加及乘的運算，或作 $q(t)$ 對 t 之微分，皆不產生 $n\omega$ 以外的新頻率。

惟（I-2）式不適用於原子的光譜。由原子光譜分析的經驗結果，光譜線之頻率，不成 $1\nu, 2\nu, 3\nu, \cdots$ 的關係，而係遵守 Ritz 組合原理

$$\nu_{mn}=T_{mm}-T_{nn} \tag{I-5}$$

而成一“二維的系”（見本書第二册乙部第一章第1節）。玆倣古典物理，假設座標 $q(t)$ 可表以二維的系

$$q_{mn}\equiv q^{\circ}{}_{mn}e^{i\omega_{mn}t}, \tag{I-6}$$

又依（I-3），假設

$$q^\circ_{nm}=\overset{*}{q^\circ}_{mn} \qquad (I\text{-}7)$$

且頻率 ν_{mn} 的光譜線的强度，

$$|q^\circ_{mn}|^2=q^\circ_{mn}q^\circ_{nm} \qquad (I\text{-}8)$$

成正比，而其偏極化度則由複數 q°_{mn} 之相決定之。

次一步乃對（I-6）二維排列的運作，作一定義，俾對其作“加”，“乘”，“微分”等運算時，亦不產生 $\nu_{mn}=\frac{1}{2\pi}\omega_{mn}$ 外的新頻率。Max Born 氏指出：滿足此要求的數學，正係代數中的矩陣。玆如以 $q_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$ 爲 q 矩陣的元素，且用下符號

$$[q(t)]_{mn}\doteq q^\circ_{mn}e^{i\omega_{mn}t},$$

按矩陣代數，

$$[q(t)+q'(t)]_{mn}=(q^\circ_{mn}+q^{\circ\prime}_{mn})e^{i\omega_{mn}t}$$

$$[q(t)q(t)]_{mn}=\sum_k q^\circ_{mk}e^{i\omega_{mk}t}q^\circ_{kn}e^{i\omega_{kn}t}$$

$$=\sum_k(q^\circ_{mk}q^\circ_{kn})e^{i\omega_{mn}t} \qquad \text{按 (I-5)}$$

$$\left[\frac{dq}{dt}\right]_{mn}=i\omega_{mn}q^\circ_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$$

故 (m,n) 元素之頻率，仍爲 ν_{mn} 也。

然兩個矩陣之乘積，是不遵守對易定律的，即

$$AB-BA\neq 0$$

是也。按矩陣代數，

$$(AB)_{mn}=\sum_k A_{mk}B_{kn}$$

$$(BA)_{mn}=\sum_k B_{mk}A_{kn}$$

故 $AB \neq BA$。

如現以矩陣表物理量如座標 q 及動量 p，則

$$pq - qp \neq 0 \tag{I-9}$$

玆姑不顧此奇異關係在古典物理中無前例，且不可"懂"；逼切的問題，乃係：如 $pq-qp$ 不等於零，則應等於甚麼？

Born　又借力於對應原理。[*] 按古典力學（參閱本書第一册乙部第七章），作用積分（作用變數）爲

$$J = \oint p\,dq = \int_0^{1/\nu} p\dot{q}\,dt$$

按（I-2），

$$p = \sum_{-\infty}^{\infty} p_n e^{in\omega t}$$

$$\dot{q} = i\omega \sum_{-\infty}^{\infty} m q_m e^{im\omega t}$$

故

$$J = i\omega \sum_n \sum_m \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} p_n q_m m e^{i(n+m)\omega t}\,dt$$

$$= i\omega \sum_n \sum_k \int^{\frac{2\pi}{\omega}} p_n q_{k-n}(k-n) e^{ik\omega t}\,dt$$

$$= -2\pi i \sum_\tau \tau p_\tau q_{-\tau} \tag{I-10}$$

玆對 J 作微分，即得

$$\frac{\partial J}{\partial J} = 1 = -2\pi i \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J}(p_\tau q_{-\tau}) \tag{I-10a}$$

按量子論，量子化條件爲（本書第二册甲部第七章）

$$J = nh$$

又按對應原理（本書第二册，量子諸與原子結構，甲部第七章，

---

* 對應原理 (correspondence principle) 在此處引入，乃構成此新理論的一個基本性的成份！

(VII-5)，(VII-6) 式)，古典力學之 $\frac{\partial F}{\partial J}$ 值，與量子論之 $\frac{\Delta F}{\Delta J}$ $=\frac{\Delta F}{h\Delta n}$ 值，有對應關係，

$$\frac{\partial F}{\partial J}=\lim_{\Delta n\to 0}\frac{\Delta F}{h\Delta n}$$

玆應用此關係於 $F=p_\tau q_{-\tau}$，再以 (I-6) 式代 (I-2) 式，可得

$$\frac{\partial}{\partial J}(p_\tau q_{-\tau})\longleftrightarrow\frac{\Delta}{\tau h}(p_{n,n-\tau}q_{n-\tau,n})$$

$$=\frac{1}{\tau h}(p_{n+\tau,n}q_{n,n+\tau}-p_{n,n-\tau}q_{n-\tau,n})$$

以此代入 (I-10a)，卽得

$$\sum_\tau(p_{n,n-\tau}q_{n-\tau,n}-q_{n,n+\tau}p_{n+\tau,n})=\frac{h}{2\pi i}$$

(I-10) 及此處 τ 之和，乃係由 $-\infty$ 至 ∞，故按矩陣代數，此式可寫爲

$$(pq-qp)_{nn}=\frac{h}{2\pi i}\qquad\text{(I-10b)}$$

Born 與 Jordan 作一假設：p，q 矩陣，滿足下關係

$$pq-qp=\frac{h}{2\pi i}E\qquad\text{(I-11)}$$

E 乃單位矩陣，卽 $E_{nn}=1$，$E_{mn}=0$ 如 $m\neq n$。

我們務須著重者，卽 (I-11) 關係，乃一新的基本假設，不能由古典物理或量子論導出來的。上文乃略示 Heisenberg 思索的路徑而已，非眞得證明 (I-11) 式也。

3. 矩陣代數

在繼續展開矩陣力學之前，我們先簡述矩陣代數的若干定理。

定義一　矩陣A；元素A_{mn}

矩陣A係 $m\times n$ 個數 A_{ij}，$i=1,2,3,\cdots,m$；$j=1,2,\cdots,n$，的二維排列而成

$$A=\begin{pmatrix} A_{11}A_{12}\cdots\cdots A_{1n} \\ A_{21}A_{22}\cdots\cdots A_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ A_{m1}A_{m2}\cdots\cdots A_{mn} \end{pmatrix}$$

如 $m=n$，則稱爲方矩陣。A_{ij} 謂爲矩陣元素。

單位矩陣E係一方矩陣，其元素 E_{mn} 爲

$$E_{mn}=\begin{cases}1, & m=n \\ 0, & m\neq n\end{cases}$$

對角矩陣 A_{mn} 爲

$$A_{mn}=A_{mm}\delta_{mn},\quad \text{非所有的對角元素 } A_{mm} \text{ 皆等於零}$$

定義二　兩矩陣A，B謂爲相等，如

$$A_{mn}=B_{mn},\quad \text{所有的}m\text{及}n\text{。}$$

定義三　兩矩陣A，B之和（或差），係

$$C_{mn}=A_{mn}+B_{mn}$$

按此定義，矩陣之和，滿足下定律

$$A+(B+C)=A+B+C$$

$$A+(B+C)=(A+B)+C$$

$$A+B+C=A+C+B=B+A+C=\cdots\cdots$$

定義四 兩矩陣A，B之乘積C，係

按此定義 $C_{mn}=\sum_k A_{mk}B_{kn}$,

$$EA=AE=A,$$

$$A(BC)=ABC,$$

惟 $AB\neq BA$。

定理（一）: 如矩陣A與任意矩陣B滿足 $AB-BA=0$，則A係aE，a=常數（I-12）

定義五 矩陣A之反矩陣 A^{-1} 有下列性質

$$A^{-1}A=E, \quad AA^{-1}=E \tag{I-13}$$

定義六 矩陣A之移項矩陣 $\tilde{A}$ (transpose)，定義為

$$(\tilde{A})_{mn}=A_{nm} \tag{I-14}$$

定理（二）: $\widetilde{(AB)}=\tilde{B}\tilde{A}$ （I-15）

定義七 矩陣A之伴矩陣 A^+ (adjoint)

$$A^+=\tilde{A}^* \quad (A^+_{mn}=A^*_{nm}) \tag{I-16}$$

定理（三）: $(AB)^+=B^+A^+$ （I-17）

定義八 矩陣A之對角和 (trace) TrA，係對角元素之和，

$$TrA=\sum_m A_{mm}$$

定理（四）: $Tr\,AB=Tr\,BA$ （I-18）

定義九 hermitian 矩陣A之定義，為下特性

$$A^{+}=A(\text{卽 } A^{*}_{nm}=A_{mn})。\qquad (\text{I}-19)$$

定理 (五): 兩 hermitian 矩陣A, B之乘積AB爲 hermitian, 若且惟若 $AB=BA$

證明: 按定義 (I-17) 及 (I-19), 得

$$(AB)^{+}=B^{+}A^{+}=BA \qquad (\text{I}-20)$$

如 $AB=BA$, 則此式成 $(AB)^{+}=AB$, 按 (I-19), AB 乃 hermitian。

如 AB 係 hermitian, 則按 (I-19), $(AB)^{+}=AB$。故 $BA=AB$。

定理 (六): 如A, B係 hermitian, 則$AB+BA$係 hermitian。

證明: 按 (I-17),

$$(AB+BA)^{+}=B^{+}A^{+}+A^{+}B^{+}$$

按 (I-19), $\qquad =BA+AB=AB+BA$。 *q.e.d.* $\qquad$ (I-21)

定理 (七): 如A, B係 hermitian, 則 $i(AB-BA)$係 hermi-tian。

證明: 按 (I-16), (I-17),

$$\begin{aligned}(i(AB-BA))^{+}&=-i(B^{+}A^{+}-A^{+}B^{+})\\&=-i(BA-AB)\\&=i(AB-BA)。\end{aligned}\qquad q.e.d.$$

定理 (八): 設A乃任意矩陣。AA^{+}係 hermitian 矩陣

證明: 按 (I-16),

$$\begin{aligned}(AA^{+})^{+}&=\widetilde{A^{*}A^{+*}}=\tilde{A}^{+*}\tilde{A}^{*}\\&=AA^{+}\end{aligned}\qquad q.e.d.\ (\text{I}-22)$$

定義十 么正 (unitary) 矩陣A之定義爲

$$A^{+}=A^{-1} \tag{I-23}$$

或 $$A^{+}A=AA^{+}=E。 \tag{I-23a}$$

定理 (九): 如A, B係么正矩陣, 則AB 亦係么正矩陣。

證明: 按 (I-17) 及 (I-23), 得

$$(AB)^{+}=B^{+}A^{+}=B^{-1}A^{-1}$$

按 (I-13), $(AB)^{+}AB=E$

$$(AB)^{+}=(AB)^{-1} \qquad q.e.d.$$

定義十一 正交矩陣之定義爲

$$\tilde{T}=T^{-1} \tag{I-24}$$

由 $TT^{-1}=E$, 故得

$$\delta_{mn}=\sum T_{mi}T^{-1}{}_{in}=\sum_{i} T_{mi}T_{ni}$$

此關係與直角座標轉動之變換係數關係同形式, 故稱滿足 (I-24) 條件之矩陣爲正交矩陣。

定義十二 矩陣之"同形變換" (similarity 變換)

設S爲一非奇異矩陣 (S有反矩陣 S^{-1} 存在)。下述之由矩陣q至矩陣Q之變換

$$Q=S^{-1}qS \tag{I-25}$$

稱爲同形變換。

設 $\boldsymbol{x}(x_1,x_2,x_3,\cdots\cdots)$, $\boldsymbol{y}(y_1,y_2,y_3,\cdots\cdots\cdots)$ 係二向量, 其關係爲

$$\boldsymbol{y}=q\boldsymbol{x} \tag{I-26}$$

設 S^{-1} 爲一矩陣，使 $\boldsymbol{x}$，$\boldsymbol{y}$ 變換爲 $\boldsymbol{X}$，$\boldsymbol{Y}$ 如下:

$$\boldsymbol{X}=S^{-1}\boldsymbol{x}, \qquad \boldsymbol{Y}=S^{-1}\boldsymbol{y}。 \tag{I-27}$$

以此代入 (I-26) 式，即得

$$S\boldsymbol{Y}=qS\boldsymbol{X}$$

或　$$\boldsymbol{Y}=(S^{-1}qS)\boldsymbol{X}$$

如寫此式爲 $\boldsymbol{Y}=Q\boldsymbol{X}$，則$Q$與$q$之關係，即是 (I-25) 式。

定理（十）：矩陣之對角和 (trace)，爲同形變換之不變值。

證明:

$$\begin{aligned}\sum_m(S^{-1}AS)_{mm}&=\sum_m(\sum_{i,j}S_{mi}{}^{-1}A_{ij}S_{jm})\\&=\sum_{i,j}(\sum_m S_{jm}S_{mi}{}^{-1})A_{ij}\\&=\sum_{i,j}\delta_{ij}A_{ij}=\sum_i A_{ii}\end{aligned} \qquad q.e.d.$$

定理（十一）：兩矩陣之 $AB-BA=0$ 關係，爲同形變換之不變式

證明：經S變換後，

$$\begin{aligned}S^{-1}AS\cdot S^{-1}BS-S^{-1}BS\cdot S^{-1}AS&=S^{-1}(AB-BA)S\\&=S^{-1}OS=0\end{aligned}$$

定義十三　矩陣之本徵值及本徵向量

設H爲一矩陣，$\boldsymbol{x}(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ 爲一向量。按 (I-26) 式，$H\boldsymbol{x}$ 成一新矢量 $\boldsymbol{y}(y_1, y_2, y_3, \cdots)$。如能覓得一向量

$$\boldsymbol{z}(z_1, z_2, z_3, \cdots).$$

滿足下條件

$$H\boldsymbol{z}=\lambda\boldsymbol{z}\ (\text{即}\ \sum_j H_{mj}{}^{+}z_j=\lambda z_m,\ \lambda=\text{常數}) \tag{I-28}$$

（換言之，除了一常數 λ 外，H將 z 向量轉變為 z 本身），則此 z 謂為H之本徵向量，λ 謂為 H（相應於 z）的本徵值。

上述條件，可寫成一系列之線性聯立方程式：

$$
\begin{aligned}
&(H_{11}-\lambda)z_1+H_{12}z_2+H_{13}z_3+\cdots\cdots=0,\\
&H_{21}z_1+(H_{22}-\lambda)z_2+H_{23}z_3+\cdots\cdots=0, \qquad \text{(I-29)}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&H_{m1}z_1+H_{m2}z_2+H_{m3}z_3+\cdots \qquad =0,
\end{aligned}
$$

此聯立方程式有（不恒等於零的）解之條件，係下方程式

$$
\begin{vmatrix}
H_{11}-\lambda & H_{12} & H_{13}\cdots\cdots\\
H_{21} & H_{22}-\lambda & H_{23}\cdots\cdots\\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots\\
H_{m1} & H_{m2} & H_{m3}\cdots\cdots
\end{vmatrix}=0 \qquad \text{(I-30)}
$$

如H矩陣有 n 橫行及 n 豎行，此方程式將有 n 個根，

$$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \cdots\cdots$$

這些根或各不相同，或有相同的，視H矩陣而定。對應每一根，λ_k，代入（I-29）式，即獲得一 z 之解（本徵矢量）

$$\mathbf{z}^{(k)}(z_1^{(k)}, z_2^{(k)}, z_3^{(k)}, \cdots)。$$

故 $n\times n$ 之H矩陣，有 n 個本徵向量。

定理(十二)：Hermitian 矩陣之本徵值皆係實數

證明：由（I-28）式，可得

$$\sum_m\sum_i z_m^*H_{mi}z_i=\lambda\sum_m z_m^*z_m \qquad \text{(I-31)}$$

取此式各項之複數共軛值，因 $H_{mi}=H_{im}^*$，即得

$$\sum_i \sum_m z_m H_{im} z_i^* = \lambda^* \sum_m z_m^* z_m$$

比較二式，可見

$$\lambda^* = \lambda \qquad q.e.d. \qquad (I-32)$$

定理(十三)：Hermitian 矩陣之本徵向量，構成一正交集(set)

即 $$\sum_i z_i^{*(k)} z_i^{(l)} = 0 \quad 如 k \neq l \qquad (I-33)$$

證明：（甲）假設 $\lambda_k \neq \lambda_l$ 如 $k \neq l$，（換言之，k, l 爲非簡併態）。

由 (I-28)，可得

$$\sum_m \sum_j z_m^{*(k)} H_{mj} z_j^{(l)} = \lambda_l \sum_m z_m^{*(k)} z_m^{(l)},$$

$$\sum_m \sum_j z_m^{(l)} H_{mj}^* z_j^{*(k)} = \lambda_k^* \sum_m z_m^{(l)} z_m^{*(k)},$$

故 $$(\lambda_l - \lambda_k^*) \sum_m z_m^{*(k)} z_m^{(l)}$$

$$= \sum_m \sum_j (z_m^{*(k)} H_{mj} z_j^{(l)} - z_j^{*(k)} H_{jm} z_m^{(l)}) = 0 \qquad (I-34)$$

按假設 $\lambda_l - \lambda_k \neq 0$。故得 (I-33)。

(2) 假設 $\lambda_k = \lambda_l$ (k, l 係簡併態)。

在此情形下，由 (I-34) 式，不復能證 (I-33) 式。但由 $z^{(l)}$ 我們可定義一新矢量 $y^{(k)}$ 如下

$$y^{(k)} = c_2 z^{(k)} + c_1 z^{(l)} \qquad (I-35)$$

使 $y^{(k)}$ 與 $z^{(l)}$ 正交，即

$$(y^{(k)}, z^{(l)}) \equiv \sum_m y_m^{*(k)} z_m^{(l)} = 0,$$

或 $$c_2^* (z^{(k)}, z^{(l)}) + c_1^* (z^{(l)}, z^{(l)}) = 0$$

此式可定 c_2 之值（或 c_2/c_1 之值）。

如 $j, k, l, \cdots$ 係簡併態 $(\lambda_j=\lambda_k=\lambda_l=\cdots)$，可用同法構成 $y^{(j)}$, $y^{(k)}, y^{(l)}, \cdots$ 一組的正交向量。此法稱 Schmidt 法。

定義十四　么正變換

設將矩陣 H 以下式變換爲 W

$$U^{-1}HU=W, \tag{I-36}$$

而 U 係一么正矩陣，則此變換稱爲么正變換。

定理(十四)：Hermitian 矩陣經么正變換，仍係 Hermitian 矩陣。

證明：設 H 係一 Hermitian 矩陣，U 一么正矩陣。使

$$W=U^{-1}HU$$

取兩方之伴矩陣，按定理 (I-17) 及定義 (I-23), (I-16),

$$W^+=U^+H^+(U^{-1})^+$$
$$=U^{-1}HU=W \qquad q.e.d.$$

定理(十五)：設 (I-36) 式中 H 及 W 皆係 Hermitian 矩陣，則 U 務必係么正矩陣乘一常數。

證明：由 (I-36)，$HU=UW$，取兩方之伴矩陣，按 (I-16)，即得 $U^+H=WU^+$，由此二式，即得 $HUU^+=UWU^+$ 及 $UU^+H=UWU^+$

故
$$HUU^+-UU^+H=0$$

按定理 (一) (I-12),

$$UU^+=aE, \qquad a=\text{常數}$$

使 $V\equiv\frac{1}{\sqrt{a}}U$, $V^+\equiv\frac{1}{\sqrt{a}}U^+$，此式可寫爲 $VV^+=E$,

故　　$V^{+}=V^{-1}$。

定義十五：主軸變換

設H係一 Hermitian 矩陣。玆求一S方陣，使$S^{-1}HS$變換成一對角矩陣，亦卽

$$S^{-1}HS=W, \quad W_{mn}=0 \text{ 如 } m\neq n, \tag{I-37}$$

或

$$HS=SW, \quad W\text{爲對角矩陣} \tag{I-37a}$$

此變換謂爲主軸變換

(37a) 式乃一聯立方程式

$$\sum_i H_{mi}S_{in}=S_{mn}W_{nn},$$

卽

$$\begin{aligned}
(H_{11}-W_{nn})S_{1n}+ \quad H_{12}S_{2n}+ H_{13}S_{3n}+\cdots&=0,\\
H_{21}S_{1n}+(H_{22}-W_{nn})S_{2n}+ H_{23}S_{3n}+\cdots&=0,\\
H_{31}S_{3n}+H_{32}S_{2n}+(H_{33}-W_{nn})S_{3n}+\cdots&=0,\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots&
\end{aligned}$$

使此聯立方程式之解$S_{1n}, S_{2n}, S_{3n}, \cdots\cdots$不皆永等於零之條件係下方程式

$$\begin{vmatrix}
H_{11}-V_{nn} & H_{12} & H_{13}\cdots\cdots \\
H_{21} & H_{22}-W_{nn} & H_{23}\cdots\cdots \\
H_{31} & H_{32} & H_{33}-W_{nn}\cdots \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots
\end{vmatrix}=0 \tag{I-38}$$

以此式與 (I-30) 式較，卽見W_{nn}，$n=1, 2, 3, \cdots$乃H矩陣之本

徵值。(I-38) 式之根爲 $W_{nn}^{(k)}$, $k=1,2,3,\cdots$。對每一根$W^{(k)}$,該式之解爲

$$S_{1n}^{(k)}, S_{2n}^{(k)}, S_{3n}^{(k)}, \cdots \tag{I-38a}$$

按定義十三，此乃H之本徵向量。故 (I-37) 式之變換矩陣S之各豎行，乃係由H之本徵向量構成。

設 (I-37) 變換之矩陣S係一么正矩陣 $S=U$,

$U^{+}=U^{-1}$ (亦卽 $\tilde{U}^{*}=U^{-1}$),

則經下變換

$$x_n=\sum U_{nj}x_j'$$

$$x_m^*=\sum U_{mi}^*x_i^{*\prime}$$

後，下述的二次式

$$\sum_{m,n} x_m^* H_{mn}x_n \tag{I-39}$$

變換成

$$\sum_{m,n}\sum_{i,j} x_i^{*\prime}U_{mi}^*H_{mn}U_{nj}x_j'=\sum_{i,j} x_i^{*\prime}(U^{-1}HU)_{ij}x_j'$$

$$=\sum_i x_i^{*\prime}W_{ii}x_i' \tag{I-40}$$

換言之，如 (I-37) 之變換係一么正變換U，則U將 (I-39) 二次式之座標軸變換至其主軸 (principal axes)，使 (I-39) 式成簡正式 (I-40) (卽平方之和)。

故使H變換成一對角矩陣

$U^{-1}HU=W$, $\quad W=$對角矩陣

之么正變換，又稱爲“主軸變換”。從幾何的觀點，U係一個座標軸的轉動——由一任意座標系至主軸系。

么正變換係前述之相似變換之一特例，故相似變換下的定理，亦皆成立。

定理(十六)： 兩 Hermitian 矩陣可同時變換成對角矩陣，若且唯若二矩陣滿足對易關係 ($AB-BA=0$)。

證明： (1) 充足部分

設 $AB-BA=0$。玆作變換

$$U^{-1}AU=a, \qquad U^{-1}BU=b$$

並假設 a 已由此變換成一對角矩陣 (此乃永可能的，故此假設不影響此證的一般性)。故得

$$U^{-1}(AUU^{-1}B-BUU^{-1}A)U=0$$

或

$$ab-ba=0,$$

$$a_{mm}b_{mn}-b_{mn}a_{nn}=b_{mn}(a_{mm}-a_{nn})=0$$

設 $m\neq n$時 $a_{mm}\neq a_{nn}$, 則 $b_{mn}=0$。故 b 亦係一對角矩陣。

設 $m\neq n$ 時$a_{mm}=a_{nn}=a$，則A必係 $A=aE$ 形式，不再爲任何變換而改變。故B可以U變換使其成對角形。*

(2) 必需部分

如 A，B 可同時變換成對角矩陣 a 及 b，則

$$ab-ba=0$$

按定義十二下之定理 (十一)，卽得 $AB-BA=0$

定理(十七) 二 Hermitian 矩陣有共同之本徵向量，若且唯若該

---

* 注意！ 如 $A=aE$，則A與任何矩陣B皆可對易，故B無需係對角矩陣。參閱第二章第1節末腳註。

二矩陣滿足對易關係 $AB-BA=0$

此定理與前定理的內涵相同，此二定理在量子力學中極爲重要（見下文第V節 (vii)段)。

4. 矩陣微積分

設矩陣A之元素 A_{mn} 係一參數 t 之函數 $A_{mn}(t)$。

定義十六：矩陣A對 t 之微分導數$\frac{d}{dt}A$，係一矩陣，其元素係

$$\frac{d}{dt}A_{mn} \quad \frac{dA}{dt}=\begin{vmatrix} \frac{dA_{11}}{dt} & \frac{dA_{12}}{dt} & \cdots\cdots\cdots \\ \frac{dA_{21}}{dt} & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & & \end{vmatrix}$$

定義十七：矩陣函數 $f(X)$，$X=$矩陣，對X之微分導數係

$$\frac{df}{dX}=\lim_{a\to 0}\frac{f(X+aE)-f(X)}{aE},$$

E係單位矩陣 $E_{mn}=\delta_{mn}$，a 係一參數。

按此定義，即得下關係

$$\frac{dX^2}{dX}=2XE=2X, \tag{I-40}$$

$$\frac{df(X)g(X)}{dX}=f\frac{dg}{dX}+\frac{df}{dX}g,\ \text{餘類此。} \tag{I-41}$$

定理(十八)：如矩陣 p，q 滿足下關係

$$pq-qp=kE, \tag{I-42}$$

E爲單位矩陣，k 爲一尋常（非矩陣）數，又設H係由p，q以

相加及相乘的運作構成的矩陣函數$H(q,p)$，則q，p滿足下關係

$$Hq-qH=k\frac{\partial H}{\partial p},\quad pH-Hp=k\frac{\partial H}{\partial q} \qquad \text{(I-43)}$$

證明： 玆先證如二函數f，g滿足(I-43)，則$f+g$及fg亦滿尼該關係：

$$(f+g)q-q(f+g)=fq-qf+gq-qg$$

$$=k\frac{\partial f}{\partial p}+k\frac{\partial g}{\partial p}=k\frac{\partial}{\partial p}(f+g)$$

$$(fg)q-q(fg)=f(gq-qg)+(fq-qf)g$$

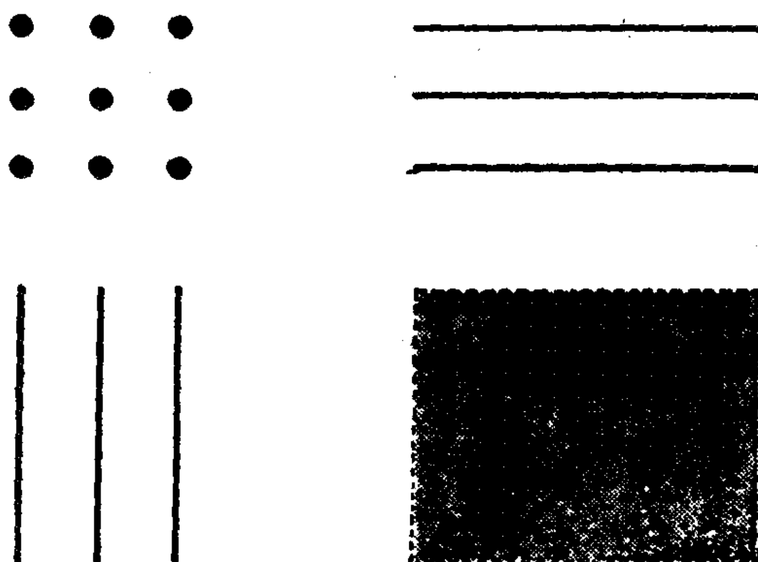
$$=fk\frac{\partial g}{\partial p}+k\frac{\partial f}{\partial p}q=k\frac{\partial}{\partial p}(fq)$$

同法，可證任何f，g之和及乘積之函數，皆滿尼（I-43）式。

次使$f=q$或p，$g=q$或p，顯皆滿足（I-43）故定理乃證訖。

定義十八： 連續矩陣

矩陣有連續之橫行及豎行，如下圖之情形者，謂爲連續矩陣



兩個如是之矩陣之乘積之定義乃

$$(AB)_{mn}=\sum_i A_{mi}B_{in}+\int A(m,\alpha)d\alpha B(\alpha,n)$$

(I-44)

第一項係對 i 作所有不連續部分之和，第二項乃係對 α 作連續（橫行及豎行）部分作積分。($A(m,\alpha)$ 的 m 係橫行指數，α 係豎行指數。$A(m\alpha)$ 係代 $A_{m\alpha}$ 之寫法)。

定義十九：Dirac 之 δ 函數

設 $\delta(x-a)$ 係 x 之函數，有下列特性

$$\delta(x-a)=\begin{cases}0 & 如\ x\neq a\\ \infty & 如\ x=a\end{cases} \tag{I-45}$$

$$\int_{-b}^{b}\delta(x-a)dx=1,\quad 如\ -b<a<b \tag{I-46}$$

由此，故得

$$\int_{-b}^{b}f(x)\delta(x-a)dx=f(a),\quad 如-b<a<b \tag{I-47}$$

此 δ 函數稱為 Dirac δ 函數。

定義二十：連續單位矩陣

取一連續矩陣 δ，其元素 $\delta(\alpha',\alpha'')$ 之定義為

$$\delta(\alpha',\alpha'')=\delta(\alpha'-\alpha''), \tag{I-48}$$

$\delta(\alpha'-\alpha'')$ 為 Dirac 之 δ 函數。此 $\delta(\alpha',\ \alpha'')$ 與任一連續矩陣之乘積乃

$$(\delta A)(\alpha',\alpha'')=\int\delta(\alpha',\beta)d\beta A(\beta,\alpha'')$$

$$= \int \delta(\alpha' - \beta) d\beta A(\beta, \alpha'')$$

$$= A\ (\alpha', \alpha'')\ (\text{按I}-47\text{式}) \qquad (\text{I-49})$$

換言之，$\delta A = A$，故 δ 滿足單位矩陣的性質條件。

定義廿一：δ 矩陣之導數 δ'，定義如下

$$\delta' \equiv \frac{d\delta}{d\alpha} \qquad (\text{I-50})$$

或

$$\int \delta'(\alpha', \beta) d\beta A(\beta, \alpha'') \equiv \int \frac{d\delta(\alpha', \beta)}{d\beta} d\beta A(\beta, \alpha'')$$

$$= \int \frac{d\delta(\alpha' - \beta)}{d\beta} d\beta A(\beta, \alpha'')$$

$$= \delta(\alpha' - \beta) A(\beta, \alpha'')$$

$$- \int \delta(\alpha' - \beta) d\beta \frac{\partial A(\beta, \alpha'')}{\partial \beta}$$

$$= -\frac{\partial A(\beta, \alpha'')}{\partial \beta}\Big|_{\beta=\alpha'} \equiv -A'(\alpha', \alpha'')$$

$$(\text{I-51})$$

換言之，以 δ' 乘 A，結果是取 A 的負導數。

按（I-48）——（I－51）之定義，可得下述結果：

（i）一個對角連續矩陣 f，可表作下式

$$f(\alpha', \alpha'') = f(\alpha') \delta(\alpha' - \alpha'') \qquad (\text{I}-52)$$

$f(\alpha')$ 乃 f 矩陣之對角元素 $f(a', a')$ 之值，$f(\alpha') \equiv f(\alpha', \alpha')$

下文我們將採取下述的符號規則：如 q 矩陣係一對角矩陣，其對角元素爲 q'，q''，q'''，……（連續值），我們即亦 q'，q''，

q'''，作其他矩陣之横竪行指數。故上式將表以

$$f(q',q'')=f(q')\delta(q'-q''),$$

而 $$q(q',q'')=q'\delta(q'-q'')。\qquad (I-53)$$

基於 q 爲對角矩陣時所作之符號規則（如上），稱爲 $q-$ 表象。此表象的觀念，於量子力學極爲重要。

(ii) 如 p，q 二矩陣滿足下關係

$$pq-qp=\frac{\hbar}{i}\delta, \qquad (I-54)$$

在 $q-$ 表象，p 矩陣則如下：取上式之 (q',q'') 元素，

$$\int p(q',q''')dq'''q'''\delta(q'''-q'')-\int q'\delta(q'-q''')\,dq'''p(q''',q'')$$

$$=\frac{\hbar}{i}\delta(q'-q''),$$

$$p(q',q'')q''-q'p(q',q'')=\frac{\hbar}{i}\delta(q'-q'')$$

$$p(q',q'')=\frac{\hbar}{i}\frac{\delta(q'-q'')}{q''-q'} \qquad (I-55)$$

如引用 (I-50)，(I-51) 求之 δ' 矩陣，可得

$$\int(q'-q''')\delta'(q',q''')dq'''f(q''',q'')$$

$$=-\frac{\partial}{\partial q'''}\{(q'-q''')f(q''',q'')\}_{q'''=q'}$$

$$=f(q',q'')$$

故從算符觀點，

$$(q'-q''')\delta'(q'-q''')=\delta(q'-q''') \qquad (I-56)$$

按此，(I-55) 所表以下式

$$p(q',q'')=-\frac{\hbar}{i}\delta'(q',q'') \tag{I-57}$$

再由（I-51）式，pA 乃成$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}A$，蓋

$$\int p(q',q''')dq'''A(q''',q'')=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial A(q',q'')}{\partial q'} \tag{I-58}$$

此結果乃由(II-54）之"對易關係"（Commutation relation）來的。(I-54)，(I-58）在量子力學中有基本的重要性。

5. 矩陣力學

Heisenberg 氏思想的出發點，已略見前第2節。初時伊祇知將古典物理的 Fourier 級數（I-2）代以二維數的安排如（I-6)。Max Born 與 P. Jordan 二氏認出此新理論所需的數學，正是矩陣的代數。於是此新理論卽迅速發展而成爲"矩陣力學"，此1925年事也。1926年初，Erwin Schrödinger 由另一完全不同的出發點，創立波動力學(詳見下文第三章)，不一年而大體告竣，此兩項獨立發展，在基本觀點及數學工具上皆不同。然旋卽由 Schrödinger 指出此兩個外貌絕異的理論，在數學上是相等的。同時英國 Paul A.M. Dirac 更創立一在數學上更一般性的理論，可包括矩陣及波動兩形式的。後來矩陣力學和波動功學，統稱爲量子力學。在實際問題的處理和計算，波動力學遠較矩陣方法爲便易，惟矩陣的觀念及術語，在日常仍不可缺。本節將述矩

Werner Heisenberg, 1901年生, 1976年卒: M. Born, 1882—1970; E. Schrödinger, 1887—1961; P. A. M. Dirac, 1902 —

陣力學的基本假設及結構。

量子力學可謂建於下述的假定上:

(1) 凡物理量，皆表以 Hermitian 矩陣。一個物理系統之 Hamiltonian H為p，q矩陣的函數（有如古典力學中之 Hamiltonian H之爲p，q變數之函數然。）

(2) 一物理量F（其矩陣爲F）之觀察所得值，係F矩陣之本徵值 f_{mm}。一個系統之能E，係 Hamiltonian H之本徵值 E_{mm}，

(3) 座標矩陣q與其共軛動量矩陣p滿足下對易關係

$$pq-qp=\frac{h}{i}E, \quad E=\text{單位矩陣} \tag{I-59}$$

(4) 一個物理系統（如原子）的光譜線頻率ν，乃由下關係定之

$$h\nu_{mn}=E_{mm}-E_{nn} \tag{I-60}$$

E_{mm} 乃H之本徵值。

上數假定的意義及由其可得之結果如下:

(i) 物理量之所以表以 Hermitian 矩陣者，蓋按第 3 節定理（十二），其本徵值係實數也。

(ii) 假定F之本徵值爲觀察所得值者，蓋當 Hermitian F矩陣經么正變換成一對角矩陣時，該矩陣乃與時間t無關，對角元素（本徵值）乃係穩定態之值，適宜於假定其爲觀察所得值也，

(iii) 對易關係（I-59），係一基本性的假定，不能由古典物理導出，而係由對應原理（correspondence principle）示意而來的（見前第 2 節末）。

(iv) 頻率定規 (I-60) 係取自 Bohr 理論二基本假定之一。

(v) 由對易關係 (I-59) 及第4節定理 (十八), 即得

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial H}{\partial p}=Hq-qH, \tag{I-61}$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial H}{\partial q}=Hp-pH。$$

此二方程式, 可視爲矩陣力學之"運動方程式"。

兹假先設經一么正變換, 使H成一對角矩陣, 則

$$(Hq-qH)_{mn}=(H_{mm}-H_{nn})q_{mn}$$

$$=h\nu_{mn}q_{mn}=h\frac{1}{2\pi i}\frac{d}{dt}q_{mn}$$

$$=h\frac{1}{2\pi i}\dot{q}_{mn}, \quad 按 (I-6) 式, \tag{I-62}$$

同法, 可得

$$(Hp-pH)_{mn}=h\frac{1}{2\pi i}\dot{p}_{mn} \tag{I-62}$$

由 (61), (62) 式, 可得下列矩陣方程式

$$\dot{q}=\frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p}=-\frac{\partial H}{\partial q} \tag{I-63}$$

此與古典力學之正則方程式 (或 Hamilton 方程式) 同形式, 故亦係運動方程式, 與 (I-61) 式同。

如定義"量子 Poisson 括弧式"

$$i\hbar[A,B]\equiv(AB-BA), \tag{I-64}$$

則 (I-61), (I-63) 可表以下式

$$\dot{q}=[q,H], \quad \dot{p}=[p,H] \tag{I-65}$$

此形式較（I-61)，(I-63）為對稱，且與古典力學的方程式同形式（見本書第一册乙部（IV-49）式）

（vi）由

$$\frac{dH}{dt}=\frac{dH}{\partial p}\dot{p}+\frac{\partial H}{\partial q}\dot{p}+\frac{\partial H}{\partial t}$$

$$=\frac{\partial H}{\partial t},\quad 按（I\text{-}63） \qquad (I\text{-}66)$$

如H非時間 t 之顯示的函數，則

$$\frac{dH}{dt}=0, \qquad (I\text{-}67)$$

換言之，H矩陣乃係一對角矩陣，對時間 t 係一常數。

故如假設H一對角矩陣，則得（I-63)，(I-65)。如取（I-63）或（I-65）為基本運動方程式，則得（I-67）或$H=$對角矩陣

（vii）由（I-65）方程式，可證明任何 p，q 之函數$f(g,p)$，其時間之導數滿足下方程式

$$\frac{df}{dt}=\dot{f}=[f,H] \qquad (I\text{-}68)$$

故如f與H可對易，即 $Hf-fH=0$，則f係一常數。反之，如 f 係一常數（運動之常數)，則 f 與 H 可對易；按第 3 節定理（十五)，可同時變換為對角矩陣；又按定理（十六)，f與H有共同之本徵矢量。

（viii）如 $Hf-fH\neq 0$，則此二矩陣不可能同時變換成對角矩陣。由此乃引入下節的“變換論”。

6. 變換理論——變換矩陣與機率

設以"A-表象"爲始，(即謂已知A係一對角矩陣，) 並以其對角元素值 a', a'', a'''，…爲橫竪行的指數，如

$$A(a', a'')=a'\delta(a'-a'')。\tag{I-69}$$

a', a'', a'''……亦即A之本徵值。

玆有另一表象 Q，Q 之本徵值爲 q', q'', q'''，………在Q表象，A不再是對角矩陣，其元素乃

$$A(q', q'')。$$

設U爲一么正矩陣，使 $A(q', q'')$變換成一對角矩陣，如下式

$$\sum_{q', q''} U^{-1}(a', q')A(q', q'')U(q'', a'')=A(a', a'')$$

$$=a'\delta(a'-a'')。\tag{I-70}$$

如Q之本徵值 q', q'', q''',…有不連續及連續值的，則此式可寫作

$$\sum\int U^{-1}(a', q')dq'A(q', q'')dq''U(q'', a'')$$

$$=a'\delta(a'-a'')\tag{I-71}$$

此變換關係可一般化至下述的情形：一個係Q矩陣的函數f，在Q表象之矩陣元素乃$f(q', q'')$。玆以么正矩陣U，變換至A-表象（即另一矩陣A係對角矩陣)。在A-表象，f之元素乃

$$f(a', a'')=\sum\int U^{-1}(a', q')dq'f(q', q'')dq''U(q'', a'')。$$

$$\tag{I-72}$$

此式之意義，可由下特例見之。茲使 $f=Q$，則

$$f(q',q'')=Q(q',q'')=q'\delta(q'-q'') \qquad \text{(I-73)}$$

故 (I-72) 成（因U係么正矩陣，$U^{-1}=\tilde{U}^*$）

$$Q(a',a'')=\sum\int U^*(q',a')dq'q'\delta(q'-q'')dq''U(q'',a'') \qquad \text{(I-74)}$$

$$Q(a',a')=\sum\int U^*(q',a')U(q',a')q'dq'$$

$$=\sum\int |U(q',a')|^2 q'dq' \qquad \text{(I-75)}$$

由此，*

$$1=\sum\int |U(q',a')|^2 dq' \qquad \text{(I-76)}$$

此二式引致下述的解釋；$|U(q',a')|^2dq'$ 乃係當已知 A 之值爲 a' 時，Q之值在 q' 與 $q'+dq'$ 間之幾率。(I-76) 式乃此幾率之歸一條件；(I-75) 式乃係已知A爲 a' 時，Q 之平均值。

按此解釋，$U(q',a')$ 乃係幾率幅度(probability amplitude)

上述結果，極爲重要。我們在波動力學中，將見此處之 $|U(q',a')|^2dq'$，與用波函數 $\psi_a(q)$所得之$|\psi_a(q)|^2dq$ 相當。

---

* $\int U^*(q',a')dq'U(q',a'')\delta(a'-a'')=\delta(a'-a'')$

習題

1. 證一個么正矩陣的本徵值，其絕對值爲1，即

$$Uz=az,\qquad a^*a=1_{\text{o}}$$

2. 證一個么正矩陣的不同本徵值的本徵向量係正交的，即

$$Uz_1=a_1z_1,\qquad Uz_2=a_2z_2,$$

$$z_1z_2=0$$

3. 設A係一 Hermitian 矩陣，其本徵值爲 a_n 證

$$U=e^{iA}$$

係一么正矩陣，其本徵值爲 e^{ia}.

4. 設X係一（座標）Hermitian 矩陣，其本徵值爲x，本徵向量爲 ξ_{x}。

$$X\xi_x=x\xi_x.$$

設P係一共軛（Hermitian）矩陣，其本徵值及本徵向量爲p，η_p，

$$P\eta_p=p\eta_p.$$

設

$$PX-XP=\frac{\hbar}{i}1.$$

設 x' 係一任意實數，證明 $(e^{-ipx'/\hbar}\xi_x)$ 係X本徵值爲 $x+x'$ 的本徵向量

如 p' 係一任意實數，證明 $(e^{-ip'x/\hbar}\eta_p)$ 係P本徵值爲 p-p' 的本徵向量

此二題將於第五章第 3 節（V-122）式見之。

5. 按第（I-47）式，Dirac 的$\delta(x)$的重要性質爲

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx=f(0)。$$

證明

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}dk=\lim_{a\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-a}^{a} e^{ikx}dk=\lim_{a\to\infty}\frac{\sin ax}{\pi x}$$

有 $\delta(x)$ 上述的特性，故$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\,dk$ 可取爲$\delta(x)$的多種表象之一。

6. 同上題法，證明（I-50）的δ導數 δ' 可表以下式

$$\delta'(x)=\lim_{a\to\infty}\frac{d}{dx}\left(\frac{\sin ax}{\pi x}\right),$$

故可得

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta'(x)dx=-\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=0}$$

與（I−51）式符。

7. 證明下各關係

(1) $\delta(ax)=\frac{1}{a}\delta(x)$,　　$a=$常數

(2) $\delta\{(x-a)(x-b)\}=\frac{1}{|a-b|}\{\delta(x-a)-\delta(x-b)\}$,

$a\neq b$

(3) $\delta(x+y)\delta(x-y)=\frac{1}{2}\delta(x)\delta(y)$

(4) $\prod_{i=1}^{n}\delta\left(\sum_{k=1}^{n}A_{ik}x_{k}\right)=\frac{1}{\|A_{ik}\|}\prod_{k=1}^{n}\delta(x_{k})$,

$\|A_{ik}\|=|det\cdot A_{ik}|\neq 0$。

8. 證一任意矩陣A，皆可視爲

$$A=B+iC$$

B，C皆 Hermitian 矩陣。

9. 證明如A，B係二任意么正矩陣，AB亦係么正矩陣。

10 證AB矩陣之對角和，與BA矩陣之對角和相等，

$$TrAB=TrBA$$。

第二章

矩陣力學

1. 角動量矩陣

角動量M及其分量 M_x, M_y, M_z 之定義為

$$M_x = yp_z - zp_y,$$

$$M_y = zp_x - xp_z, \qquad \text{(II-1)}$$

$$M_z = xp_y - yp_x,$$

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \qquad \text{(II-2)}$$

由於下列基本對易關係（見（I-59）及（I-64）式）

$$[p_x, x] = -1, \quad [p_y, y] = -1, \quad [p_z, z] = -1 \qquad \text{(II-3)}$$

及所有其它的“量子 Poisson 括號式”皆等於零，

$$[p_x, y] = 0, \quad [x, y] = 0,\ 等 \qquad \text{(II-4)}$$

可得下列關係:

$$[M_z, x] = y, \quad [M_z, y] = -x, \quad [M_z, z] = 0, \qquad \text{(II-5)}$$

$$[M_z, p_x] = p_y, \quad [M_z, p_y] = -p_x, \quad [M_z, p_z] = 0, \qquad \text{(II-6)}$$

$$[M_x, M_y]=M_z, \quad [M_y, M_z]=M_x,$$
$$[M_z, M_x]=M_y, \tag{II-7}$$
$$[M^2, M_x]=0, \quad [M^2, M_y]=0, \quad [M^2, M_z]=0。 \tag{II-8}$$

按（II-8）末一式及第一章第 3 節定理（十六），更用第一章（I-53）式下之表象觀念，我們可取 (M^2, M_z)- 表象，即 M^2, M_z 同時係對角矩陣。玆定義

$$M_\pm \equiv M_x \pm iM_y \tag{II-9}$$

由（5），（7）式，可得*

$$M_z(x+iy)-(x+iy)M_z=(x+iy)h,$$
$$M_+(x+iy)-(x+iy)M_+=0,$$
$$M_\pm M_z - M_z M_\pm = \mp M_\pm h, \tag{II-10}$$

玆用下符號表矩陣元素

$$\langle m|A|n\rangle \equiv A_{mn} \tag{II-11}$$

取（10）式之 $\langle m|\cdots|n\rangle$ 元素

$$\langle m|M_\pm|n\rangle[\langle n|M_z|n\rangle-\langle m|M_z|m\rangle]=\mp\langle m|M_\pm|n\rangle h$$

故除非

$$\langle n|M_z|n\rangle=\langle m|M_z|m\rangle\mp h, \tag{II-12a}$$

則

$$\langle m|M_\pm|n\rangle=0 \tag{II-12b}$$

由（2）及（7），可得

$$M_+M_-=M^2-M_z^2+M_zh \tag{II-13}$$

---

* 本章所有的 h，均係 $\frac{1}{2\pi}h$。

故
$$\sum_n \langle m|M_+|n\rangle\langle n|M_-|m\rangle =$$
$$=\langle m|M^2|m\rangle-\langle m|M_z^2|m\rangle+\langle m|M|_z m\rangle h$$
$$=\langle m|M^2|m\rangle-\left(\langle m|M_z|m\rangle-\frac{h}{2}\right)^2+\frac{1}{4}h^2$$
(II-14)

因 M_+, M_- 皆係 Hermitian 矩陣，故左方可寫爲
$$\sum_n |\langle m|M_+|n\rangle|^2 \geq 0$$
故（14）式之右方乃
$$\langle m|M^2|m\rangle-\left(\langle m|M_z|m\rangle-\frac{1}{2}h\right)^2+\frac{1}{4}h^2\geq 0$$
(II-15)

由（2）及（7），亦可得
$$M_-M_+=M^2-M_z^2-M_zh \qquad \text{(II-13a)}$$
同（14），（15）法，可得
$$\langle m|M^2|m\rangle-\left(\langle m|M_z|m\rangle+\frac{1}{2}h\right)^2+\frac{1}{4}h^2\geq 0$$
(II-16)

因（2）式關係，故必有下條件
$$\langle m|M^2|m\rangle\geq\langle m|M_z^2|m\rangle$$
故對每一固定$\langle m|M^2|m\rangle$定，$\langle m|M_z|m\rangle$必有一最小值，及一最大值，即
$$\langle m|M^2|m\rangle-\left(\langle m|M_z|m\rangle_{min}-\frac{1}{2}h\right)^2+\frac{1}{4}h^2=0,$$
$$\langle m|M^2|m\rangle-\left(\langle m|M_z|m\rangle_{max}+\frac{1}{2}h\right)^2+\frac{1}{4}h^2=0。$$

二者之差，務必爲

$$\langle m|M_z|m\rangle_{max}-\langle m|M_z|m\rangle_{min}=2lh \qquad \text{(II-17)}$$

$2l$ 爲一整数* 故 l 可係整數或半整數。以 (17) 代入上二式，卽得

$$2\left[\langle m|M^2|m\rangle+\frac{1}{4}h^2\right]^{\frac{1}{2}}=2lh+h$$

或
$$\langle m|M^2|m\rangle=l(l+1)h^2。 \qquad \text{(II-18)}$$

按 (17)，$\langle m|M_z|m\rangle$ 介於最大值與最小值之間，

$$-lh\leq\langle m|M_z|m\rangle\leq lh$$

此式可寫作下式

$$\langle m|M_z|m\rangle=mh,$$

$$-l\leq m\leq l \qquad \text{(II-19)}$$

(18)，(19) 係 M_z，M^2 的本徵値。M_z，M^2 兩矩陣同時成對角矩陣。這個表象，稱爲 (M^2, M_z)-表象。

由 (18) 式，M^2 的本徵値祇視 l 而定，與 m 無關。按 (19)，l 態係 $(2l+1)$ 度简併的。(18)，(19) 式可如下表之

$$\langle l, m|M^2|l', m'\rangle=l(l+1)h^2\delta_{ll'}\delta_{mm'},$$

$$\langle l, m|M_z|l', m'\rangle=mh\delta_{ll'}\delta_{mm'} \qquad \text{(II-20)}$$

茲欲求在 (M^2, M_z)-表象中的 M_x, M_y 矩陣。

由第 (10) 式及 (20) 式，卽得不等於零的 M_+, M_- 元素爲

$$\langle m|M_+|m-1\rangle\neq 0, \qquad \langle m|M_-|m+1\rangle\neq 0。$$

$$\text{(II-21)}$$

以此代入 (13) 式，卽得

---

* 可參看第四章 (IV-126)——(IV-127a) 各式。

$$\langle m|M_+|m-1\rangle\langle m-1|M_-|m\rangle=[l(l+1)-m^2+m]h^2$$

或
$$|\langle m|M_+|m-1\rangle|^2=(l+m)(l+1-m)h^2 \tag{II-22}$$

同法，由（13a），即得

$$|\langle m|M_-|m+1\rangle|^2=(l+m+1)(l-m)h^2。\tag{II-23}$$

由（7）式

$$\frac{i}{h}(M_yM_z-M_zM_y)=-M_x,$$

即得

$$\langle m|iM_y|m-1\rangle=\langle m|M_x|m-1\rangle$$
$$\langle m|iM_y|m+1\rangle=-\langle m|M_x|m+1\rangle \tag{II-24}$$

故得

$$\langle m|M_x|m-1\rangle=i\langle m|M_y|m-1\rangle$$
$$=+\sqrt{(l+m)(l+1-m)}\frac{h}{2},$$
$$\langle m|M_x|m+1\rangle=-i\langle m|M_y|m+1\rangle$$
$$=+\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\frac{h}{2},$$

上述一切結果，祇由（1）——(8) 角動量定義及對易關係（3）導來的，係一般性的結果，不限於 l =整數而可用於 l 等於半整數的情形的，本節末將以 $l=1$，$l=\frac{3}{2}$爲例。$l=\frac{1}{2}$係一特別重要的情形，此與電子自旋角動量有關，將於第七章第 3 節詳述之。l =整數情形，相當於電子運動的角動量，將於第四章第 4 節詳述之。

(18), (19), (20), (25) 乃 (M^2, M_z)-表象中, M^2、M_z, M_x, M_y 矩陣。我們務須注意的: 雖 M^2 與 M_x, M_y, M_z 皆對易 (見 (8) 式), 但M_x, M_y, M_z 彼此不對易 (見第 (7) 式), 故 M_z 係對角矩陣時, M_x, M_y 不能同時成對角矩陣。M_x, M_y 雖非對角而仍與 M^2 對易者, 則因 M^2 對 m 量子數係簡併 (degenerate) 的, 按第一章定理 (十六) 下的脚註, 乃與 M_x, M_y 對易也。

在此我們可指出下一點, 示量子力學與古典力學不同處。按古典力學, 一個隔離系統 (如假設太陽系統是孤立的) 的總角動量是一個不變量, 它的向量是一個在空間固定的不變量, 故它的分量 M_x, M_y, M_z 亦皆是不變的。但在量子力學, 角動量 M^2 是一運動常數, M_z, M_x, M_y 三者之一亦可選認為運動常數 (換言之, M^2 及 M_z 可表以對角的矩陣), 其他兩個角動量分量 (如 M_x, M_y) 雖亦係運動常數 (見 (I-65) 運動力程式), 但不能同時表以對角矩陣, 故他們之值, 亦不能同時確知的。量子力學與古典力學的不同點, 自然是量子力學的對易關係 (3) 的結果。

例題 (1) 證 $l=1$ 之 M_z, M_x, M_z 矩陣為

$M_z=$

m \ m	1	0	−1
1	1	0	0
0	0	0	0
−1	0	0	−1

$\hbar$

$$M_x=\begin{vmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{vmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\hbar,\quad M_y=\begin{vmatrix}0&-1&0\\1&0&-1\\0&1&0\end{vmatrix}\frac{i}{\sqrt{2}}\hbar$$

並求 M^2。覓一變換 U，使 $U^{-1}M_xU$ 成一對角矩陣。

例題 (2) 證 $l=\frac{3}{2}$之 M_z, M_x, M_y 矩陣爲

$$M_z=\begin{array}{c|cccc|}m\backslash m&3/2&1/2&-1/2&-3/2\\\hline 3/2&\frac{3}{2}&0&0&0\\1/2&0&\frac{1}{2}&0&0\\-1/2&0&0&-\frac{1}{2}&0\\-3/2&0&0&0&-\frac{3}{2}\end{array}\hbar$$

$$M_x=\begin{vmatrix}0&\sqrt{3}/2&0&0\\\sqrt{3}/2&0&1&0\\0&1&0&\sqrt{3}/2\\0&0&\sqrt{3}/2&0\end{vmatrix}\hbar,$$

$$M_y=\begin{vmatrix}0&-\sqrt{3}/2&0&0\\\sqrt{3}/2&0&-1&0\\0&1&0&-\sqrt{3}/2\\0&0&\sqrt{3}/2&0\end{vmatrix}i\hbar$$

並求 M^2。覓一變換，使 $U^{-1}M_xU$ 成一對角矩陣。

2. 簡諧振盪

使 Hamiltonian 爲

$$H=\frac{1}{2\mu}p^2+\frac{1}{2}\omega_0^2\mu q^2, \qquad \omega_0=2\pi\nu_0, \tag{II-26}$$

其運動方程式爲 (I-63)，由之可得 $\mu\dot{q}=p$，$\dot{p}=-\mu\omega_0^2 q$，或

$$\ddot{q}=-\omega_0^2 q \tag{II-27}$$

按 (I-6)

$$q_{mn}=q_{mn}^\circ e^{i\omega_{mn}t} \tag{II-28}$$

由 (II-27)，得

$$(-\omega_{mn}^2+\omega_0^2)q_{mn}^\circ=0$$

故幅度 $q_{mn}^\circ=0$，除非

$$\omega_{mn}=\pm\omega_0 \tag{II-29}$$

換言之，一簡諧振元之光譜頻率即該振元之頻率。

由對易關係 (I-59)，用 $p=\mu\dot{q}$，即得*

$$i\mu\sum_k(\omega_{mk}q_{mk}q_{kn}-q_{mk}\omega_{kn}q_{kn})=\frac{h}{i}\delta_{mn}$$

因 $q_{mk}=q_{km}^*$，$\omega_{mk}=-\omega_{km}$，故 $m=n$ 項爲

$$\sum_k\omega_{mk}|q_{mk}|^2=-\frac{h}{2\mu}$$

由 (II-29) 式，對每一固定m值，k祇有二値 $k=j, l$，

$$\omega_{mj}=\omega_0, \qquad \omega_{ml}=-\omega_0,$$

---

* 下文之 q_{mk} 等，皆係 (II-28) 式中之 q_{mk}°。

可使 q_{mk} 不等於零的，故上式成

$$\omega_{mj}(|q_{mj}|^2-|q_{ml}|^2)=-\frac{h}{2\mu} \qquad \text{(II-30)}$$

在此，我們引入"最低態"的觀念：設m係一態，祇有l使 $\omega_{ml}=-\omega_0$ 而無j使 $\omega_{mj}=\omega_0$ 的。我們即以 $m=0$ 表此態。(II-30) 式乃成

$$-|q_{01}|^2=-\frac{h}{2\mu\omega_0},$$

$$|q_{10}|^2-|q_{12}|^2=-\frac{h}{2\mu\omega_0}, \qquad \text{(II-31)}$$

$$|q_{21}|^2-|q_{23}|^2=-\frac{h}{2\mu\omega_0},\ \text{餘類推。}$$

由此得

$$|q_{12}|^2=2\frac{h}{2\mu\omega_0}, \qquad |q_{23}|^2=3\frac{h}{2\mu\omega_0},$$

$$|q_{m,m+1}|^2=\frac{(m+1)h}{2\mu\omega^0}。 \qquad \text{(II-32)}$$

(II-26) 之 Hamiltonian，可寫其 (m,n) 元素如下

$$H_{mn}=\frac{1}{2}\mu\sum_k(\omega_0^2-\omega_{mk}\omega_{kn})q_{mk}q_{kn}\,e^{i\omega_{mn}t}$$

惟按 (II-29) 式及 (II-31) $\omega_{m,m+1}=-\omega_0$，$\omega_{m+1,m}=\omega_0$，祇當 $m=n$ 時 $q_{mk}q_{kn}$ 不等於零，故H祇有對角元素不等於零，

$$H_{mm}=\mu\omega_0^2(|q_{m,m-1}|^2+|q_{m,m+1}|^2)$$

$$=\left(m+\frac{1}{2}\right)h\omega_0 \qquad \text{(II-33)}$$

我們宜注意的：我們選擇 (II-28) 式的q形式，卻計算得對角矩陣H，換言之，我們恰好是用了"能的表象"，故 (II-33)

即是H的本徵值了。但在一般的系統，用（II-28）的q，並不使其H成對角矩陣，故亦不即行獲得H的本徵值。

欲求這樣的H的本徵值，按基本原理，是作一么正變換，使H成一對角矩陣。求這個么正變換，原則上是可能的，但實際上是難的。於是有微擾理論的方法。

3. 微擾理論：非簡併系統 (Perturbation Theory: non-degenerate systems)

設考慮下的系統的 Hamiltonian 爲H。玆欲求H之本徵值，亦即覓一么正矩陣S，變換H爲一對角矩陣 W

$$SHS^{-1}=W \quad 或 \quad SH=WS, \tag{II-34}$$

此問題之準確解可能甚難。微擾理論的方法，是由一與H近似之$H°$着手，$H°$是可以變換成一對角矩陣的。H與$H°$之差，假設是遠“小”於$H°$，可以展開爲一個“小”參數λ的級數

$$H=H°+\lambda H^{(1)}+\lambda^2 H^{(2)}+\cdots \tag{II-35}$$

$H°$ 可假設已變換成一對角矩陣，$H^{(1)}, H^{(2)}, \cdots$則否。S及W亦展開爲λ之級數

$$S=S°+\lambda S^{(1)}+\lambda^2 S^{(2)}+\cdots \tag{II-36}$$

$$W=H°+\lambda E^{(1)}+\lambda^2 E^{(2)}+\cdots, \tag{II-37}$$

$E^{(1)}, E^{(2)}, \cdots$皆對角矩陣。以此三式代入（II-34）式，按λ各級值，得

λ^0 $$S^\circ H^\circ = H^\circ S^\circ, \tag{II-38}$$

λ' $$S^\circ H^{(1)} + S^{(1)} H^\circ = H^\circ S^{(1)} + E^{(1)} S^\circ, \tag{II-39}$$

λ^2 $$S^\circ H^{(2)} + S^{(1)} H^{(1)} + S^{(2)} H^\circ = H^\circ S^{(2)} + E^{(1)} S^{(1)} + E^{(2)} S^\circ, \tag{II-40}$$

由 (II-38)，因H°已係對角的，故

$$S_{mn}{}^\circ (H_{nn}{}^\circ - H_{mm}{}^\circ) = 0$$

玆假設 H° 係非簡併系統，即

$$H_{mm}{}^\circ \neq H_{nn}{}^\circ \quad 如\ m \neq n \tag{II-41}$$

如是則

$$S_{mn}{}^\circ = 0 \qquad 當\ m \neq n$$

因S係一么正矩陣，故由 $S^+S = E$ 即得

$$S^*_{mm}{}^\circ S_{mm}{}^\circ = 1$$

此方程式之解，爲 $S_{mm}{}^\circ = 1$ 或 $e^{\pi i/2}$。我們可取

$$S^\circ = E,\ 單位矩陣。 \tag{II-42}$$

由 (II-39)，可得

$$H^{(1)}_{mn} + S^{(1)}_{mn} (H_{nn}{}^\circ - H_{mm}{}^\circ) = E^{(1)}_{mn} \delta_{mn}$$

或 $$E^{(1)}_{mm} = H^{(1)}_{mm} \tag{II-43}$$

$$S^{(1)}_{mn} = \frac{H^{(1)}_{mn}}{H^\circ_{mm} - H^\circ_{nn}}, \quad m \neq n \tag{II-44}$$

由 $\tilde{S}^* S = E$ 及 $S^\circ = E$，即得 $S^{\circ *} S^{(1)} + \tilde{S}^{(1)*} S^\circ = 0$,

或 $$S^{(1)} + \tilde{S}^{(1)*} = 0$$

故 $S^{(1)}_{mm} = 0$ 或 i。我們取

$$S^{(1)}_{mm} = 0 \tag{II-44a}$$

用同法，可得

$$S_{mm}^{(2)}=0, \tag{II-45}$$

$$S_{mn}^{(2)}=-\frac{(H_{mm}^{(1)}-H_{nn}^{(1)})H_{mn}^{(1)}}{(H_{mm}{}^{\circ}-H_{nn}{}^{\circ})^{2}}+\frac{H_{mn}^{(2)}}{(H_{mm}{}^{\circ}-H^{\circ}{}_{nn})}$$

$$+\sum{}'\frac{H_{ml}^{(1)}H_{ln}^{(1)}}{(H^{\circ}{}_{mm}-H^{\circ}{}_{nn})(H^{\circ}{}_{mm}-H^{\circ}{}_{ll})} \tag{II-45a}$$

由 $SS^{-1}=E$ 及 (II-36)，可得

$$S^{-1}=E-\lambda S^{(1)}+\lambda^{2}((S^{(1)})^{2}-S^{(2)})+\cdots \tag{II-46}$$

由 (II-40)，

$$E_{nn}^{(2)}=H_{nn}^{(2)}+\sum_{k}{}'\frac{H_{mk}^{(1)}H_{kn}^{(1)}}{H_{nn}^{0}-H_{kk}^{0}} \tag{II-47}$$

$$W_{nn}=H_{nn}^{0}+\lambda H_{nn}^{(1)}+\lambda^{2}\left(H_{nn}^{(2)}+\sum_{k}{}'\frac{|H_{nk}^{(1)}|^{2}}{E_{n}^{0}-E_{k}^{0}}\right)+\cdots\cdots \tag{II-48}$$

$\sum$上之$'$符，係在對 k 作和時，$k=n$ 之項除外之意。由此式得見 $H^{(1)}$ 之對角元素，出現於 λ 階，$H^{(1)}$之非對角元素$H_{nk}^{(1)}$，$n\neq k$，則於 λ^{2} 階始出現。

我們宜注意者，$S^{0}+\lambda S^{(1)}$ 誠將 $H^{0}+\lambda H^{(1)}$ 變換爲 H^{0}，用 (II-46)，

$$(S^{0}+\lambda S^{(1)})(H^{0}+\lambda H^{(1)})(S^{0}-\lambda S^{(1)})$$

$$=H^{0}+\lambda(H^{(1)}+S^{(1)}H^{0}-H^{0}S^{(1)})+\lambda^{2}(\cdots)$$

$$=H^{0}\ (\text{按 (II-44), (II-44a)}),$$

惟 $S^{0}+\lambda S^{(1)}$ 則將 H^{0} 變換成一非對角矩量 $H^{0}-H^{(1)}$ 了

$$(S^{0}+\lambda S^{(1)})H^{0}(S^{0}-\lambda S^{(1)})=H^{0}-\lambda H^{(1)},$$

見 (II-44)，(II-44a)。

例：**非簡諧振盪** (**anharmonic oscillator**)，質量 μ

$$H=\frac{1}{2\mu}p^2+\frac{1}{2}k_1x^2+\frac{1}{3!}k_2x^3+\frac{1}{4!}k_3x^4+\cdots\cdots \tag{II-49}$$

使

$$H^0=\frac{1}{2\mu}p^2+\frac{1}{2}k_1x^2,\ \ H^{(1)}=\frac{1}{6}k_2x^3,\ \ H^{(2)}=\frac{1}{24}k_3x^4$$

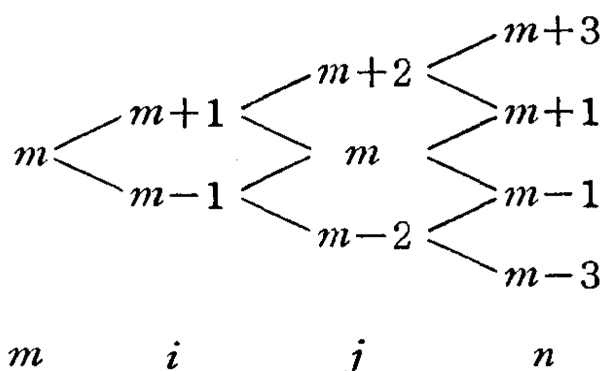
(II-48) 式中各矩陣元素，可計算如下，由 (II-32)式，即得

$$x_{m,m+1}=\sqrt{\frac{(m+1)h}{2\mu\omega_0}},\qquad k=\mu\omega_0{}^2,$$

$$(H^{(1)})_{mn}=(x^3)_{mn}=\sum_{i,j}x_{mi}x_{ij}x_{jn}$$

$$(H^{(2)})_{mn}=(x^4)_{mn}=\sum_{i,j,k}x_{mi}x_{ij}x_{jk}x_{kn}$$

計算 $(x^3)_{mn}$ 時， i ， j ， n 之有效值，可由下圖見之



由 $x_{m,m+1}$ 之值，計算結果如下：

$$H^{(1)}_{m,m}=0$$

$$\left(\frac{6}{k_2}\right)^2(H^{(1)}{}_{m,m+3})^2=\left(\frac{h}{2\mu\omega_0}\right)^3(m+1)(m+2)(m+3)$$

$$\left(\frac{6}{k_2}\right)\ (H^{(1)}{}_{m,m+1})^2=\left(\frac{h}{2\mu\omega_0}\right)^3(m+1)(3m+3)^2$$

$$\left(\frac{6}{k_2}\right)^2 (H^{(1)}{}_{m,m-1})^2 = \left(\frac{h}{2\mu\omega_0}\right)^3 m(3m)^2$$

$$\left(\frac{6}{k_2}\right)^2 (H^{(1)}{}_{m,m-3})^2 = \left(\frac{h}{2\mu\omega_0}\right)^3 m(m-1)(m-2)$$

$$H^{(2)}_{mm} = \frac{k_3}{24}\left(\frac{h}{2\mu\omega_0}\right)^2 6\left(m^2+m+\frac{1}{2}\right)$$

$$W_{nn} = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\omega_0 - \frac{5}{6}\frac{k_2^2}{h\omega_0}\left(\frac{h}{2\mu\omega_0}\right)^3\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right)$$
$$+\frac{1}{4}k_3\left(\frac{h}{2\mu\omega_0}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right) \tag{II-50}$$

上節及本節之結果，如 (II-32)，(II-33)，(II-43)，(II-47)，(II-48)，(II-50) 等，皆與由波動力學方法所得相同。

簡併系統之微擾理論，自可展開。惟玆不詳述，而將於波動力學中述之。

矩陣力學應用於諧振盪問題外，初期亦曾應用於氫原子及對稱陀螺 (symmetrical rotator) 之轉動問題*。在許多問題的求解上，波動力學方法較爲便易，故本書不再詳述矩陣力學之他例題矣。

矩陣力學的主要基礎，係用不對易的代數，而不對易的論點，則係"對易關係"

$$pq-qp=\frac{\hbar}{i}E \qquad \left(\hbar=\frac{1}{2\pi}\times Planck\ h\right) \tag{II-51}$$

此玄奧關係的物理意義，可追溯至愛恩斯坦與 de Broglie 的關係

---

* 對稱陀螺的矩陣力學法，見 D.M. Dennison, Physical Review, 28, 318 (1926)；氫原子的矩陣力學問題，則於1925冬，先爲 Pauli 計算解了，見 Zeits. f. Physick 36, 336 (1926)。

$$E=h\nu, \quad p=\frac{h}{\lambda}。 \tag{II-52}$$

由 (II-52) 可獲得 Heisenberg 的"測不準原理" "principle of indeterminacy" 或稱 "uncertainty principle" 的物理根據; 或由 (II-51) 式, 可得此原理的數學式。凡此皆將於下文詳論之 (第四章第2, 3節)。

習題

1. 取 (II-1) 式的角動量 M_x, M_y, M_z。定義(見 (II-9) 式)

$$M_+ = M_x + iM_y, \qquad M_- = M_x - iM_y。$$

證 M_+ 與 M_- 係互爲伴矩陣(見 (I-16) 式定義), 即

$$M_+ = M_-^+, \ M_+^+ = M_-。$$

2. 定義 dispersion ΔA 爲

$$\Delta A \equiv [\overline{(A-\bar{A})^2}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\bar{A} \equiv \langle l,m|A|l,m\rangle$$

由 (II-25), (II-22), 計算

$$\Delta M_x, \ \Delta M_y$$

並按古典力學的旋進陀螺 (precessing top, 見本書第一册古典動力學, 甲部, 第七章) 模型, 討論 ΔM_x, ΔM_y。

3. 簡諧振盪 (II-26) 問題的另一解法。

使 $\qquad \xi = x\sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}$。 $\qquad$ ($\hbar$係$\frac{1}{2\pi}\times Planck\ h$),

(II-26) 乃成下式

$$\frac{1}{2}\left(\xi^2 + \frac{1}{\hbar^2}p^2\right) = \frac{E}{\hbar\omega_0}$$

E乃一對角矩陣, 故如取 (m,n) 元素, 則

$$\frac{1}{2}\left(\xi^2 + \frac{1}{\hbar^2}p^2\right)_{mn} = \frac{E_m}{\hbar\omega}\delta_{mn}$$

使　　$b=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi+\frac{i}{\hbar}p\right)$，　$b^{+}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi-\frac{i}{\hbar}p\right)$。

證 b，b^{+} 係互爲伴矩陣。

由對易關係

$$p\xi-\xi p=\frac{\hbar}{i}1,$$

證明

$$bb^{+}-b^{+}b=1。$$

使 λ 爲一對角矩陣

$$\left(\frac{Em}{h\omega}-\frac{1}{2}\right)\delta_{mn}\equiv\lambda_m\delta_{mn}。$$

證明　　$\lambda_m=\sum_n|b_{nm}|^2=\sum_n|b^{+}{}_{mn}|^2,$

$$b^{+}{}_{mn}(\lambda_m-\lambda_n-1)=0\quad,$$

及　　$b^{+}{}_{m,m-1}=b_{m-1,m}=\sqrt{m}\quad,$

$$b^{+}=\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \sqrt{4} & \cdot \end{vmatrix}$$

$$\lambda=\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 4 \end{vmatrix}$$

證明

$$\xi_{m,m-1}=\xi_{m-1,m}=\sqrt{\frac{mh}{2\mu\omega_0}}。$$

注意: ξ, p係 Hermitian 變數, 惟 (b_+, b) 則係複數而非 Hermitian, 故非所謂 observable; $|\Psi(b^+)|^2$無機率性的意義。b^+, b稱爲 Fock 表象; ξ, p (或 q,p) 則係 Schrödinger 表象 (參閱下文第四章附錄戊)。

4. 證明簡諧振盪的本徵值E_n, 有下述特性:

 (1) E_n 均係正值,

 (2) E_n 無最高值。

5. 取角動量 $l=1$ (見 (II-20), (II-25) 及例題 (1)) 。在 (M^2,M_z) 表象中, 證明 $M^2=2h^2$,

$$(\Delta M_x)^2=(\Delta M_y)^2=\overline{M_x^2}=\begin{cases}\frac{1}{2}h^2, & m=\pm 1\\ h^2, & m=0。\end{cases}$$

證明如一陀螺的總角動量爲$\sqrt{2}h$, 繞z-軸旋進 (precess), 其角動量的 z- 分量爲$\pm h$ (0) 時, 則 $\overline{M_x^2}$, $\overline{M_y^2}$ 的長時平均值爲$\frac{1}{2}h^2$ (h^2) 如上。

第三章

波動力學：L. de Broglie 及 E. Schrödinger 之基本概念

1　L. de Broglie 的理論（1923年）

1905 年愛恩斯坦創一新理論，謂電磁波固有波的特性（波的傳播，干涉，繞射等），同時亦有粒子特性，如粒子的能 E 及動量 p。他謂波長爲 λ，頻率爲 ν 之輻射，有粒子性，其能 E 及動量 p 爲

$$E=h\nu, \qquad p=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda} \tag{III-1}$$

此"粒子"稱爲光子（photon）。電磁波有粒子特性之論，由光電效應及 Compton 效應而獲直接的支持。

1923年 Louis de Broglie（法國人，1892年生）開始創一新建議，謂一個粒子（能 E，動量 p），附帶着一種波動（初稱爲"相波" phase wave，亦稱爲"物質波"），其頻率 ν 及波長 λ 與 E，p 之關係爲

$$\nu=\frac{E}{h}, \qquad \lambda=\frac{h}{p}^{*}。 \tag{III-2}$$

驟觀之，此二關係以即係愛恩斯坦的關係（III-1）的倒轉。實則（III-1），III-2）兩組關係，在觀念上基本的不同，愛恩斯坦謂波動有粒子特性，而 de Broglie 則係謂粒子有波的特性。(III-1）提出時已有 Planck 之量子論及光電現象的若干實驗結果。（III-2）提出時則尙無任何的實驗提示。兩組關係皆可謂罕有的天才創見，故下文略溯 de Broglie 創議（III-2）關係的思索途徑。

按狹義相對論，在一慣性座標系以速度 v 運行之能-動量四維向量爲

$$\left(\boldsymbol{p}, i\frac{E}{c}\right)=\left(\frac{m_0v_x}{\sqrt{1-\beta^2}}, \frac{m_0v_y}{\sqrt{1-\beta_2}}, \frac{m_0v_z}{\sqrt{1-\beta^2}}, \frac{im_0c}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) \tag{III-3}$$

$$\beta=\frac{v}{c}, \qquad m_0=\text{靜質量}。$$

此四維向量與其自身之內乘積爲不變量

$$p^2-\frac{E^2}{c^2}=-m_0{}^2c^2。 \tag{III-4}$$

在同此慣性座標系之平面波，可以下式表之

$$e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{III-5}$$

$$\boldsymbol{k}(k_x, k_y, k_z)\text{ 係“波向量”}, \quad |\boldsymbol{k}|=\frac{2\pi}{\lambda}, \tag{III-6}$$

---

* $\lambda\propto\frac{1}{p}$ 的關係，先由 Fermat 原理及 Maupertuis 原理獲得提示。見本書第一册古典動力學乙部第八章第 3 節。

上式表示以 $\boldsymbol{k}$ 方向，頻率 $\nu=\omega/2\pi$ 前播之波。玆

$$(\boldsymbol{r}, ict)=(x, y, z, ict) \tag{III-7}$$

係一四維向量，而（$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t$）係一純量（不變量），故

$$\left(\boldsymbol{k}, i\frac{\omega}{c}\right) \tag{III-8}$$

必係一四維向量，以此與（III-3）向量並觀之，de Broglie 假定下列的比例關係

$$k\propto p, \qquad \omega\propto E \tag{III-9}$$

或
$$\hbar k=p, \qquad \hbar\omega=E \tag{III-10}$$

或
$$\lambda=\frac{h}{p}, \qquad \nu=\frac{E}{h} \tag{III-10a}$$

此即（III-2）關係也。

de Broglie 波有下特性：設其相速度爲 u，則按（III-10a）式

$$u=\lambda\nu=\frac{h}{mv}\,\frac{mc^2}{h}=\frac{c^2}{v} \tag{III-11}$$

$\left(p=\dfrac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}=mv,\ E=\dfrac{m_0c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}=mc^2\right)$，$v$ 爲粒子之速度。按相對論，$v\leq c$，故

$$u\geq c。 \tag{III-12}$$

此波之相速度大於光速度，但如波不傳遞訊息，則此並不違反因果關係。** de Broglie 假設此波以群速度 v_g 傳遞信息。群速度 v_g 與相速度 u 爲

** 參看本書第四册，甲部，狹義相對論第三章第3節。群速度的觀念亦見該處。

$$v_g=\frac{d\omega}{dk}=\frac{d\nu}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)}, \qquad u=\nu\lambda \tag{III-13a}$$

按 (10a), $$v_g=\frac{dE}{dp}, \qquad u=\frac{E}{p} \tag{III-13}$$

$$v_g u=\frac{dE^2}{dp^2}$$

$$=c^2 \tag{III-14}$$

按 (4) 式

以此與 (12) 式比較, 故群速度 v_g 等於質點速度 v。

此"物質波"觀念的最簡單的應用, 乃繞原子核轉動的電子 (如氫原子中的)。如假設電子在一穩定態時, 其物質波在圓周上成一駐波 (standing wave), 即

$$2\pi a=n\lambda, \qquad n=1, 2, 3 \tag{III-15}$$

$$=n\frac{h}{mv}$$

a 乃電子圓周軌道之半徑。此式恰是 Bohr 氫原子理論之"穩定態條件", 由之可導出 Balmer 公式者也。

de Broglie 理論之最早實驗證實, 乃1927-8年間美國 C. J. Davisson 與 L. H Germer 的電子繞射實驗。二氏發現其能爲 E 的電子經鎳單晶體繞射後 (略如 Bragg 父子的 X-線繞射實驗), 其角度分佈, 適如波長爲

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2mE}}=\frac{h}{p} \tag{III-16}$$

的波動。G. P. Thomson (1928年) 以電子束射過金屬薄膜, 亦

獲同此結論。稍後更有 Rupp, Kikuchi 等之實驗，皆證實 de Broglie 式 (III-16)。

前述及光電效應及 Compton 效應，顯示有波特性（繞射，干涉，偏極化等）的"波"，在某情形下亦具有粒子特性（能，動量）。玆 Davisson-Germer, Thomson 等實驗顯示有粒子特性（能，動量）的電子，在某情形下亦具有波特性（繞射，干涉等）。這些實驗及愛恩斯坦，de Broglie 的關係

$$E \rightleftarrows h\nu, \qquad p \rightleftarrows \frac{h}{\lambda},$$

乃構成所謂"粒子一波"的二象性問題。此問題的分析及解答，構成量子力學的哲學基礎的問題。凡此將於下文第五章詳論之。

2. Schrödinger 的理論 (1926)

1924 年 L.de Broglie 將其在 1923 年開始先後發表的論文（略見前節），合成他的博士論文。據云 Schrödinger（時任教瑞士Zurich 大學）被 P. Debye（時任教 Zurich 之聯邦工學院）邀其在二校之聯合討論會中報告該論文的新理論，使 Schrödinger 研究此問題。由1926年一月至六月中，發表四篇論文，可謂完成了波動力學的基礎工作*。

---

* Erwin Schrödinger 以"量子化視作本徵値問題"爲題，於 1926 年一月27日，二月23日，五月10，六月21日發表一串的文於 Annalen der Physik 79, 361, 489; 80, 437; 81, 109。此外於同期刊 79, 734, 一文，則指出波動力學與矩陣力學的數學形式相同係關。

Schrödinger 的問題，係：(1) 求一個 de Broglie 波的理論，或此波所遵守的方程式，(2) 更進而創一新的力學，在極限情形下趨近古典的質點力學，有如古典波動光學在波長 λ 極短的極限時趨近幾何光學（線的光學）然。**

他的出發點乃古典動力學的 Hamilton-Jacbi 方程式***

$$\frac{\partial S}{\partial t}+H\left(q,\frac{\partial S}{\partial q}\right)=0 \tag{III-17}$$

S 乃主函數

$$S=\int_{t_0}^{t}L\,dt=\int_{t_0}^{t}(T-V)dt \tag{III-18}$$

如引入"特性函數"S_0

$$S=S_0-Et,\qquad E=\text{能}=\text{常數} \tag{III-19}$$

則 (17) 式成

$$|gradS_0|^2=2m(E-V) \tag{III-20}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-E \tag{III-21}$$

由

$$\begin{aligned}dS&=|gradS|dr+\frac{\partial S}{\partial t}dt\\&=(|gradS|u-E)dt,\end{aligned}$$

故波陣面之速度（即相速度）爲

$$u=\frac{E}{|gradS_0|}=\frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}} \tag{III-22}$$

惟粒子的速度 v，乃

** 參看本書第一册古典動力學乙部第八章第 I 節。

*** 參看本書第一册古典動力學，乙部第六章。

$$v=\frac{1}{m}\sqrt{2m(E-V)}, \tag{III-23}$$

此顯與 u 不同。Schrödinger 以爲這個差異，乃極重要的。由於古典波動光學在波長 $\lambda\to 0$ 極限時趨近線的（幾何的）光學（波方程式趨近 Hamilton-Jacobi 方程式，見前註*）故 Schrödinger 以爲欲得一相當於波動光學的波動力學，宜從 Hamilton 發現的 Fermat 原理與 Maupertuis 原理的相似點着手（見前第 1 節註*）。

玆假設（III-17）中之主函數 $S\left(q_1, \cdots\cdots, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \cdots\cdots\right)$ 係可用變數分離的

$$S=\sum S_j\left(q_j, \frac{dS_j}{dq_j}\right) \tag{III-24}$$

或 $$S= K\, ln\phi \tag{III-25}$$

（III-17）式乃成

$$H\left(q_1, \cdots, g_n; \frac{K}{\phi}\frac{\partial\phi}{\partial q_1}, \cdots, \frac{K}{\phi}\frac{\partial\phi}{\partial q_n}\right)=E \tag{III-26}$$

或 $$\frac{1}{2m}K^2\sum_j\left(\frac{\partial\phi}{\partial q_1}\right)^2+V(q_1, \cdots, q_2)\phi^2=E\phi^2 \tag{III-26a}$$

使下積分爲極端值的變分問題

$$\delta\iiint\left\{-\sum_j\left(\frac{\partial\phi}{\partial q_j}\right)^2+\frac{2m}{K^2}(E-V)\phi^2\right\}dq_1\cdots dq_n=0 \tag{III-27}$$

乃 Euler 方程式

$$\sum_j \frac{K^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial q_j^2}\right)+(E-V)\psi=0, \qquad \text{(III-28)}$$

如 q_j 似係三維空間之 x, y, x，則此式成

$$\frac{K^2}{2m}\nabla^2\psi+(E-V)\psi=0 \qquad \text{(III-29)}$$

(III-28) 或 (III-29) 稱爲 Schrödinger 方程式。此方程式與時間無關，故 ψ 亦與 t 無關，故 ψ 可視爲一穩定態。E 乃該態的能，係一常數。

按 Bohr 的理論，當一個系統由一穩定態躍遷至另一穩定態時，該系統的能亦變，或射出或吸收輻射。欲覓一個代表隨時間而變的波函數 $\Psi(q,t)$，玆從一般的波動方程式

$$\left(\nabla^2-\frac{1}{u^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Psi(\mathbf{r},t)=0 \qquad \text{(III-30)}$$

入手。u 係相速度，見 (III-22) 式。如假設

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\phi(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar), \qquad \text{(III-31)}$$

卽得

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+(E-V)\psi=0 \qquad \text{(III-32)}$$

此卽與 (III-29) 同，如取 $K^2=\hbar^2$。由 (III-31)，

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\Psi$$

由此式與 (III-32)，消去（在躍遷中不再是常數之）E，卽得

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\Psi=0。 \qquad \text{(III-33)}$$

此方程式稱爲含時的 Schrödinger 方程式 (time-dependent 方程式)。此方程式及不含時的方程式 (II-32)，皆係這新理論中

的基本假定。上文意是略溯 Schrödinger 的思想出發點，萬不可視爲該方程式可由古典物理導出來。

Schrödinger 的重要貢獻之一，即見諸他1926年關於此新理論的首篇論文，即是由（II-32）方程式，以本徵值的條件計算一個系統的能態，代替了 Bohr 的穩定態條件，由（II-32）應用於氫原子之解，即獲得 Bohr 的 Balmer 公式。凡此及此新理論的推展，皆將於下文及下章詳述之。

Schrödinger 方程式（II-33）係時變數 t 的首次微分及座標 x, y, z 變數的二次微分方程式，故在 Lorentz 變換下無協變性，換言之，是不滿足狹義相對論的要求的方程式。故（33）式稱爲非相對論（non-relativistic）Schrödinger 方程式，這與 Dirac 1928年創立的相對論的方程式的首階近似相當，Dirac 的理論，將於本書的第七册述之。

由（32）式（本徵值問題）

$$(H-E)\psi=0 \tag{III-34}$$

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V, \quad p=\frac{\hbar}{i}\nabla \tag{III-34a}$$

得見從算符觀點，動量 $p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$，餘類推

由第二章，已見 Heisenberg 的矩陣力學的基本假定，乃係以矩陣表座標 x 及動量 p_x，而求 Hamiltonian

$$H=\frac{1}{2m}p^2+V(r)$$

的本徵值 E_{nn}

$$H_{mn}=E_{mm}\delta_{mn} \tag{III-35}$$

故波動力學與矩陣力學的基本出發點概念和數學方法，皆大不相同，然由二者所得的結果（如諧振盪，氫原子，和稍後計算的對稱陀螺的轉動等問題）則相同。如此爲偶然巧合，似甚不可能。早在1926年春，在其發表“量子化視爲本徵值的問題”的第三篇文之前，Schrödinger 卽發現矩陣與波動力學間，有數學上的形式上的相等性。(見上註)。

矩陣力學的一基本假定，乃 p_x，x 兩矩陣遵守下對易關係（見（I-59）式）

$$p_x x-xp_x=\frac{\hbar}{i}E,\qquad E=\text{單位矩陣。} \tag{III-36}$$

在波動力學中，如座標 x 算符爲 x，則 p_x 算符乃（34）的微分算符

$$p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \tag{III-37}$$

故 $p_x x-xp_x$ 算符有下性

$$(p_x x-xp_x)\psi(x)=$$

$$=\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}x-x\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x)$$

或

$$\frac{\partial}{\partial x}x-x\frac{\partial}{\partial x}=1 \tag{III-38}$$

此正與矩陣的對易關係（36）有相同的數學形式也。

3. Schrödinger 波動力學的特性

(1) 線性及重疊原則

Schrödinger 方程式 (33) 或其推廣

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}+H\Psi=0 \tag{III-39}$$

$$H=H\left(q_1, q_2, \cdots, q_n, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_1}, \cdots, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_n}\right) \tag{III-40}$$

係線性方程式，所謂線性，乃下述的性質：如 ψ_1，ψ_2 係方程式的解，c_1，c_2 係常數，則

$$c_1\psi_1+c_2\psi_2 \quad \text{亦係一解} \tag{III-41}$$

此線性乃所謂重疊原則 (superposition principle) 的基礎。最簡單的例，乃一自由粒子。(33) 式

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=0 \tag{III-42}$$

的解之一，乃一平面波

$$e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}$$

$$\hbar\omega-\frac{1}{2m}\hbar^2k^2=0 \tag{III-43}$$

玆構成下一重疊式

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}A(\boldsymbol{k})e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{III-44}$$

$A(\boldsymbol{k})$ 係$\boldsymbol{k}$的函數。以此代入（42），由於（43）式，即見（44）滿足第（42）方程式，換言之，（44）式的重疊，亦係（42）的一解。

古典物理中的電磁場（馬克斯威爾方程式）及熱傳導（Fourier 方程式）位場理論（靜電場，萬有引力場等）皆係線性理論。線性的數學（微分方程式，積分方程式，代數學），所知甚多。量子力學以（39）爲基本假定之一，故此線性及重疊原則，亦係基本假定的一部。

目前的量子力學，不僅構成一部邏輯上完整的理論，且其應用於原子，分子，核子，固態各部門，皆勝任異常。惟在電動力場的量子理論，仍有若干基本性的困難，故曾有物理學家，嘗試放棄此線性的條件而代以一非線性的理論。惟如放棄了線性特性，則茫茫非線性大海中，無何指標可循，至目前爲止，尙未有成。

(2) Ψ 的意義

在一個 N- 個粒子的系統，如其自由度爲 n，則（33）方程式的 Ψ，係 n 維態空間（configuration space）$(q_1, q_2, \cdots q_n)$的波，而非通常古典物理（電磁，彈性）的三維空間的波。

又（33）方程式之解 Ψ，通常是複變函數，故沒有直接的物理意義，惟 $\Psi^*\Psi=|\Psi|^2$ 則是實變函數，且是正值的

$$\Psi^*\Psi \geq 0 \tag{III-45}$$

由（33），可得

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \Psi^*\Psi d\tau=\int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi\right)d\tau$$

$$=\frac{i}{\hbar}\int\{-\Psi^*H\Psi+(H^*\Psi^*)\Psi\}d\tau$$

$$=0^* \qquad \text{(III-46)}$$

故 $\Psi^*\Psi d\tau$（對整個態空積分）係與時不變常數。如此積分是有限的，則可將Ψ歸一化

$$\int \Psi^*\Psi d\tau=1 \qquad \text{(III-47)}$$

此式提示下述的解釋：$\Psi^*\Psi d\tau$ 乃該系統在n-維空間體積素 $d\tau=dq_1dq_2\cdots dq_n$ 中的幾率。(47) 積分謂該系統在整個態空間的總幾率等於一。M. Born 很早（1926年）由於應用波動力學於粒子在力場中的散射問題，創出這幾率的解釋（見下文第六章第3節），而成爲量子力學的基本假定之一（見第八章第2節）。

由 (33) 式，即得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi)+\frac{\hbar}{2mi}\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*\frac{\partial}{\partial x}\Psi-\Psi\frac{\partial}{\partial x}\Psi^*\right)\right.$$

$$+\frac{\partial}{\partial y}\left(\Psi^*\frac{\partial}{\partial y}\Psi-\Psi\frac{\partial}{\partial y}\Psi^*\right)$$

$$\left.+\frac{\partial}{\partial z}\left(\Psi^*\frac{\partial}{\partial z}\Psi-\Psi\frac{\partial}{\partial z}\Psi^*\right)\right\}=0$$

如定義

$$\rho\equiv\Psi^*\Psi, \qquad \text{(III-48)}$$

$$I=\frac{\hbar}{2mi}\{\Psi^*\nabla\Psi-(\nabla\Psi^*)\Psi\} \qquad \text{(III-49)}$$

---

* 此處用了 $H^*=H$。

上式可寫成一連續性方程式的形式

$$\frac{\partial \rho}{\partial d}+div\boldsymbol{I}=0 \tag{III-50}$$

按此式，ρ 可視爲幾率密度，$\boldsymbol{I}$ 爲幾率流密度，將（50）對整個三維空間積分，

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \rho d\boldsymbol{r}+\int div\boldsymbol{I}\, d\boldsymbol{r}=0 \tag{III-51}$$

或

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \rho d\boldsymbol{r}+\int \boldsymbol{I}\cdot d\boldsymbol{\sigma}=0$$

後積分爲一表面積分，如 Ψ 或 $\nabla\Psi$ 在無限遠處遞減較 $\frac{1}{r}$ 爲速，則此面積分等於零，而（51）或乃成（46）式的一特例。

(3) Ψ 所須滿足的條件

Schrödinger 的理論的最早新貢獻，乃由（26）方程式的本徵値問題，獲得一個系統的穩定態，在 1926 年初的第一篇論文中，便即獲得氫原子的 Bohr-Balmer 公式。所謂本徵値，乃係求 Ψ，使 $H\Psi$ 等於一個常數乘 Ψ。玆 H 係一個微分算符，$H\ \Psi$ 一般言之將是另一函數；祇當 Ψ 符合某些條件時 $H\Psi$ 乃與 Ψ 成正比，或*

$$H\Psi=E\Psi, \qquad E=\text{常數} \tag{III-52}$$

故問題乃是：Ψ 應滿足甚麼條件？

---

* 本徵値 (eigenvalue, characteristic value)；
本徵函數 (eigenfunction, characteristic function)。

Schrödinger 初以爲 Ψ 務須爲實數，單值，可二次微分的連續函數，但旋卽放棄了實數的條件。至若單值的要求，初係由於角動量算符 $M_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 之函數 $\Psi(\varphi)$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi(\varphi)=m\hbar\Psi(\varphi),\ \ \Psi(\varphi)e^{im1\varphi},$$

必須有

$$\Psi(\varphi+2\pi)=\Psi(\varphi)$$

性，故

$$m=\pm\text{整數}。$$

惟有物理意義的是 $\Psi^*\Psi$，故祇需要求 $\Psi^*\Psi$ 有單値，而 Ψ 似無需單値，這個"單值"條件，曾引起許多討論。

Ψ 的基本特性，係"平方可積分性"(quadratic integrability)，卽

$$\int\Psi^*\Psi d\tau\ \ \text{爲有限値} \qquad \text{(III-53)}$$

此條件乃來自 $\Psi^*\Psi$ 的幾率密度的解釋 *（見（47）式下文）。

(4) 穩定態 (stationary state) 與本徵値

設（39）方程式可有下式之解

$$\Psi_m(q,t)=\phi_m(q)exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_mt\right) \qquad \text{(III-54)}$$

$$q\equiv q_1q_2,\cdots,q_n,\qquad E_m=\text{常數}$$

---

* 如 Ψ 係連續譜的波函數，(47) 歸一化式可代以 Weyl 的„本徵微分„定義及條件，此將於第四章第 7 節述之。

則 ψ_m 滿足下方程式

$$(H-E_m)\psi_m(q)=0 \qquad \text{(III-55)}$$

此乃"不含時的 Schrödinger 方程式"（見（32）式的一例)。由上式，即得

$$\Psi_m{}^*\Psi_m=\psi_m{}^*\psi_m(q) \qquad \text{(III-56)}$$

此與時 t 無關，乃一常數。滿足（54）式的態，稱爲穩定態。式中之 ψ_m，E_m，係H的本徵函數及本徵值。故求穩定態 ψ_m，需先得 E_n，ψ_m。

按重疊原則，（39）方程式的一般解，可寫爲

$$\Psi(q,t)=\sum c_m\psi_m(q)\,exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_mt\right) \qquad \text{(III-57)}$$

c_m 係常數，可由開始條件定之。$\sum$ 乃對所有的本徵態之和包括對連續譜態的積分。(57）式的Ψ 自非穩定態。

欲求（55）式的本徵值及本徵函數（或其他算符Q的本徵值 q_n 及本徵函數 u_n)，我們解（偏微分方程式（55)（或 $Qu_n=q_nu_n$)。

在量子力學中，任何物理量Q的算符，務必符合一基本的條件。在矩陣力學，基本的假定乃表任何物理量的矩陣，務必爲 Hermitian 矩陣，俾其本徵值爲實數（見第一章第5節（1））。在波動力學，表物理量的算術，務必爲自伴 (self-adjoint) 算符（亦稱 Hermitian 算符)，俾其本徵值爲實數。一個微分方程式如算符係自伴的，稱爲 Sturm-Liouville 方程式，如

$$H\psi_m=E_m\psi_m,$$

H, Q 係自伴算符，求其本徵值 E_m, q_n 的問題，稱為 Sturm-Liouville 問題。

"自伴"的定義及自伴方程式之解，將於下章第3節詳述之。

習題

1. 證明如Ψ, ϕ係 Schrödinger 方程式 (III-39) 之解,

$$\frac{d}{dt}\int \Psi^*\varphi d\tau = 0$$

2. 玆取一維的 Schrödinger 方程式 (III-32)

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Psi=0。$$

有如 (III-25) 式〔見本書第一册古典動力學乙部第八章第1節, P. Debye 於1900早年引入 Bruns 的 eikonal〕, 使

$$\Psi = e^{iS/\hbar}$$

並使

$$S=\int_{x_0} y(x)dx \qquad \left(\frac{i}{\hbar}y=\frac{1}{\Psi}\frac{d\Psi}{dx}\right)$$

$$p^2(x)\equiv 2m(E-V)$$

則得所謂 Riccati 方程式

$$\frac{\hbar}{i}\frac{dy}{dx}=p^2-y^2。$$

玆假設下級數

$$y(x)=\sum_{n=0}\left(\frac{\hbar}{i}\right)^n y_n(x)$$

說明

$$y_0=\pm p, \qquad y_1=-\frac{1}{2y_0}\frac{dy_0}{dx}$$

如 Ψ'/Ψ 在整個複數 x 面係分析函數，證明（用 Cauchy 定理）

$$\oint p dx = n2\pi h。$$

上法乃所謂 WBK 法，乃 Wentzel，Brillouin，Kramers 於1926年（六月，七月，九月）發表的。

第四章

波動力學

1. 導言

在第二章，我們述 Heisenberg 和 Born 的矩陣力學，它的基本假定可總結如下：

(i) 一個粒子的座標 x 和動量 p_x 或任何物理量，皆表以 Hermitian 矩陣，一個系統的 Hamiltonian $H(x,p_x)$ 亦表以矩陣，其爲 x，p_x 的矩陣函數，有如古典動力學的H之爲古典變數 x，p_x的函數。

(ii) x，p_x 矩陣滿足下對易關係

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{i}E,\ E=\text{單位矩陣。} \qquad \text{(IV-1)}$$

(iii) 系統的能態，乃H的本徵值，即當H經么正變換成對角矩陣時的對角元素 E_{nn}

$$(U^{-1}HU)_{mn} = E_{nn}\delta_{mn} \qquad \text{(IV-2)}$$

在第三章，我們述 Schrödinger 的波動力學，它的基本假定可總結如下：

(i) 座標x和動量 p_x，或任何物理量，皆表以自伴算符。

一個系統的 Hamiltonian $H(x,p_x)$ 亦表以自伴算符，其爲 x，p_x 算符之函數，有如古典動力學的H之爲古典變數 x，p_x 的函數

(ii) 如x算符"乘以x"，則 p_x 算符乃

$$p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad \text{(IV-3)}$$

故

$$\frac{\partial}{\partial x}x-x\frac{\partial}{\partial x}=1 \qquad \text{(IV-3a)}$$

(iii) 系統的能態，乃H的本徵値，即

$$H\Psi_n=E_n\Psi_n \qquad \text{(IV-4)}$$

由此二理論的比較，得見二者的基本出發點及所用數學工具雖大異，而實有其相同處，首先二者均以算符表物理量，且算符皆有 Hermitian 性。次乃二共軛變數 x，p_x 在二理論中皆符合同形式的對易關係 (1) 及 (3) 。三乃理論中H的本徵値和H的觀察所得的能 E_n 的關係，在二理論中皆相同 (見 (2) 及 (4) 式)。此外二理論的平行處甚多，將於下文述及。

實際上量子力學的發展，是如下的：矩陣力學可謂始於1925年；波動力學 (Schrödinger) 則始自 1926 年初。1926年 Dirac 建立一更一般性的理論，表物理量的是 Hermitian 算符 (無需明確的指矩陣或微分算符)，x，p_x 遵守與 (1) 式同形式的對易關係 (無需明確用矩陣或 x，$p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$) 此理論乃包括矩陣力學與波動力學爲二特殊表象。

爲避免過爲抽象計，下文將詳展開波動力學，俾對此新理論

的物理意義，數學方法及其應用於數個問題，達到若干熟稔後，再述較一般性的形式。

本章將先述上 (1) 及 (3) 對易關係的物理意義 (或根據)。與此有密切關聯的，乃Heisenberg 1927年發現的"測不準原理"。此二者皆與愛恩斯坦-de Broglie 關係有密切關聯。

次乃述量子力學的數學部分，以數個簡單問題爲例。下數章則將述量子力學在數部門物理學的應用——如原子及分子的結構等。

2. Einstein-de Broglie 關係

愛恩斯坦 (1905年) 提出之光子假定，謂波長 λ 頻率 ν 之輻射，有粒子性，其能 E 及動量 p 爲

$$E=h\nu, \qquad p=\frac{h}{\lambda}。 \tag{IV-5}$$

de Broglie (1923 年) 的假定，謂一能 E 動量 p 之粒子，附有波性，其頻率 ν 及波長 λ 爲

$$\nu=\frac{E}{h}, \qquad \lambda=\frac{h}{p} \tag{IV-5a}$$

此二組關係表示粒子與波的二象性；他們 (i) 係對易關係 (IV-1) 的來源，或可說對易關係乃此二組關係的數學表示式，(ii) 係 Heisenberg 測不準原則的物理基礎，(iii)係 Bohr 或所謂 Copenhagen 派的互補原理 (complementarity principle) 的來源。下文將分述這些點。

(1) 對易關係 (Commutation Relation)

先取一波函數$\Psi(\boldsymbol{r},t)$，作一 Fourier 變換

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}A(\boldsymbol{k})e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{IV-6}$$

使 $$\Phi(\boldsymbol{k},t)\equiv A(\boldsymbol{k})e^{i\omega t}$$

故

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{k}\,\Phi(\boldsymbol{k},t)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

按 Fourier 定理,

$$\Phi(\boldsymbol{k},t)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{r}\,\Psi(\boldsymbol{r},t)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{IV-6a}$$

按 Plancherel 氏定理，有下關係

$$\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t)d\boldsymbol{r}=\int\Phi^*(\boldsymbol{k},t)\Phi(\boldsymbol{k},t)d\boldsymbol{k} \tag{IV-7}$$

如$\Psi(r,t)$滿足 (III-42) 方程式，則$\Phi(k,t)$按 (IV-6) 滿足下式*

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Phi}{\partial t}+\frac{\hbar^2k^2}{2m}\Phi=0 \tag{IV-8}$$

由此，即得

$$\frac{\partial}{\partial t}\Phi^*\Phi=0 \tag{IV-9}$$

及 $$\frac{\partial}{\partial t}\int\Phi^*\Phi\,d\boldsymbol{k}=0$$

按 (III-47)，$\Psi^*\Psi d\boldsymbol{r}$ 乃系統之座標在 $\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}$ 間之機率。

---

* 由 (IV-6a) 及 (III-42)，即得

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Phi}{\partial t}=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int dr\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi e^{-ik\cdot r}$$

$$=(-ik)^2\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int dr\frac{\hbar^2}{2m}\Psi e^{-ik\cdot r} \qquad \text{（作部分積分二次）}$$

按（IV-7）及上式，$\boldsymbol{\Phi}^*\boldsymbol{\Phi} d\boldsymbol{k}$ 的意義乃係 $\boldsymbol{k}$ 在 $\boldsymbol{k}$ 與 $\boldsymbol{k}+d\boldsymbol{k}$ 間之機率。

茲作 p_x 之對角矩陣元素（見（III-40））。由（IV-5,5a）

$$p=\hbar\frac{2\pi}{\lambda}=\hbar k, \qquad |\boldsymbol{k}|=\frac{2\pi}{\lambda} \tag{IV-10}$$

故

$$\begin{aligned}\int \Phi^*(\boldsymbol{k},t)\, p_x \Phi(\boldsymbol{k},t)\, d\boldsymbol{k} &= \int d\boldsymbol{k}\Phi^* \hbar k_x \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{r}\Psi e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \\ &= \int d\boldsymbol{k}\Phi^* \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int \Psi\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right)d\boldsymbol{r} \\ &= \int d\boldsymbol{k}\Phi^* \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi d\mathbf{r} \\ &= \int \Psi^*(\boldsymbol{r},t)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi(\boldsymbol{r},t)\,d\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{IV-11}$$

此式之意義如下：在 $\boldsymbol{p}(=\hbar\boldsymbol{k})$ 的表象中，$\boldsymbol{p}$ 的算符即係 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$。惟經 Fourier 變換至 $\boldsymbol{r}$ 的表象，則 $\boldsymbol{p}$ 的算符乃成 $\frac{\hbar}{i}\nabla$ 或

$$p_x \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \tag{IV-12}$$

這結果解釋了 Schrödinger 在（IV-3）式中以 $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ 代入 p_x 的依據。這些關係，乃由（IV-10）式而來，而（IV-10）乃（IV-5）也。

由（IV-12），即得（IV-3a）

$$p_x x - x p_x = \frac{\hbar}{i}, \quad \text{餘類此。} \tag{IV-13}$$

(2) 測不準原理 (principle of indeterminacy, 但常稱爲 uncertainty principle)

1927年, Heisenberg 考慮 (IV-3, 4) 關係對度量位置和動量的影響。

先取一粒子。如其動量爲 $\boldsymbol{p}$, 按 (IV-4), 亦可視爲一個波, 其波長 $\lambda=\frac{h}{p}$。如謂粒子的位置係在 Δx 間, 則從波的觀點, 粒子可視爲一波包, 波包在 Δx 外的幅度, 由於 Δx 領域外之相消干涉, 必係極小。這相消干涉的條件, 乃

$$\frac{\Delta x}{\lambda}=n, \quad \frac{\Delta x}{\lambda-\Delta\lambda}\geq n+1, \quad n=\text{整數},$$

或

$$\frac{\Delta x\Delta\lambda}{\lambda^2}\geq 1。\qquad \text{(IV-14)}$$

因 $\lambda=\frac{h}{p}$, 故此條件係

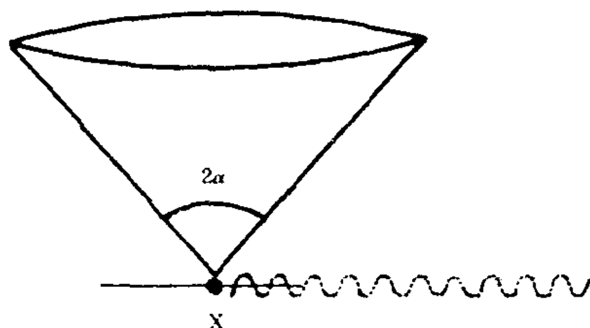
$$\Delta x\Delta p_x\geq h \qquad \text{(IV-15)}$$

按此關係, 如欲準確的知 p_x 之值 (即 $\Delta p_x=0$), 按波的觀點, 意即謂波包祇有一個 λ 的波 $\left(\lambda=\frac{h}{p}\right)$, 則此乃是一無窮長的波列。然如是則無從知粒子的位置何在了。

反之, 如欲準確的知粒子的位置 (即 $\Delta x=0$), 從波的觀點, 此波包必由無數的不同 λ 的波重疊構成。故 Δp 是無窮大了。

次取下述的實驗, 以顯微鏡量一個粒子的位置。設物鏡的孔徑角爲 2α。按光學, 如以波長 λ 的光照射一粒子, 則該顯微鏡的鑑別率 Δx (由於繞射作用的限制, 可能分離開的最小兩點

間距）爲



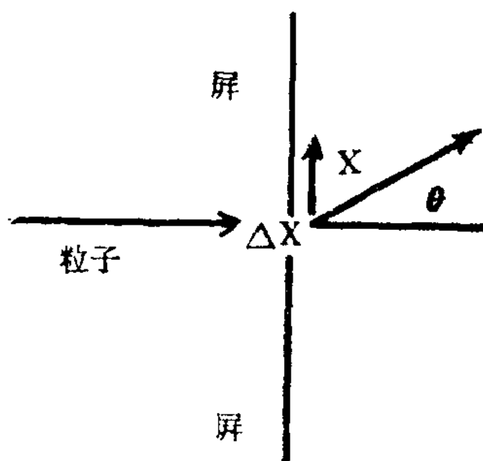
$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin\alpha} \qquad \text{(IV-16)}$$

由於 Compton 效應，光子被粒子散射入物鏡孔徑時，對粒子產生一反衝。光子可被散射於孔徑 2α 中的任何方向，故粒子的反衝方向亦隨之而有一立體角，其反衝的動量因之亦有一個範圍 Δp_x。按 Compton 效應的理論，

$$\Delta p_x \simeq \frac{h}{\lambda}\sin\alpha \qquad \text{(IV-17)}$$

由上二式，卽得（IV-15）關係。如用 γ-線，則 λ 減小而 Δp 增大。

玆更考慮下一實驗。設一屛其狹縫之寬爲 Δx。一束粒子以



垂直方向射落狹縫。故粒子沿 x 方向的位置 x 的不準確度爲 Δx。

從波的觀點，波長 λ 之波，透經縫 Δx 時，因繞射而射向 θ 角，

$$\sin\theta \simeq \frac{\lambda}{\Delta x} \tag{IV-18}$$

繞射角爲 θ 的粒子，在 x 方向之分動量爲 $\Delta p_x \simeq \frac{h}{\lambda}\sin\theta$，由繞射方向可能爲 $\pm\theta$，故 p_x 之不準確度爲

$$\Delta p_x \simeq \frac{h}{\lambda}\sin\theta \tag{IV-19}$$

由上二式，卽得

$$\Delta p_x \Delta x \simeq h \tag{IV-20}$$

使 Δx 減小，則繞射角 θ 增大，因之 Δp_x 亦大。

由上述的三個實驗，皆逃不出（IV-14）關係的限制。我們務須注意者，是在導出這關係時，我們對粒子與波的觀點，交互的應用，二者的聯繫，乃 Einstein-de Broglie 的關係（IV-3，4)。

上述的測不準原理（IV-14），係對古典力學中兩個互軛變數（如 x 與 p_x）的關係。在古典力學中，時間 t 與能 E 亦（在形式上）有似互軛的關係（見本書第一册古典動力學乙部第四章第 7 節）。我們試看在量子力學中，E 與 t 的度量，是否有測不準原理的限制。

玆取一粒子，其能爲 E，動量 p，速度 $v=\frac{p}{m}$，沿 x 方向運行。欲知粒子經過某一點 x 的時間 t，我們置一幕於 x 點。在波的觀點，一個粒子乃一個波包。如波包的長度（沿 x 方向）爲 Δx，則粒子透過幕的時間，祇可知到準確度 $\Delta t=\frac{\Delta x}{v}$，$v$ 係群

速度。按前之(IV-15)$\Delta x\Delta p_x\simeq h$，粒子的位置的不準確度$\Delta x$，有動量的不準確度 $\Delta p_x\simeq\frac{h}{\Delta x}$，故

$$\Delta p_x v\Delta t\simeq h$$

因 $E=\frac{1}{2m}p^2$，$\Delta E=\frac{1}{m}p\Delta p=v\Delta p$，故得

$$\Delta E\Delta t\simeq h \tag{IV-22}$$

如用一無限長的單色列波，俾 E 得知的極準確，$\Delta E=0$，則我們無從得知粒子經過幕的時刻 t。反之，如將列波以光閘於時 $t=t_1$，$t=t_2$ 剪出一段，俾知道粒子是在 $\Delta t=t_2-t_1$ 間經過幕的，則此有限長度 $\Delta x=v(t_2-t_1)$ 的波包，不再是單色波，而係由許多波長 λ 的波重疊組成的由（14)，(21)，即獲（22）式如上。

我們務須注意下一點：我們導出（22）式，是經由（15）式

$$\Delta x\Delta p_x\cong h \tag{IV-23}$$

關係而來的，換言之，自根據 Einstein-de Broglie 的（3），（4）關係的。在上節（1）中，曾見由（3)，(4）關係，可導出（12）及（13）式

$$p_x x-xp_x=\frac{h}{i}, \tag{IV-24}$$

(23）和（24）是同一根據的。我們將於下章* 由（24）式可導出（23）式的更準確式

$$\Delta x\Delta p_x\geq\frac{h}{2}。 \tag{IV-25}$$

---

* 第五章第 2 節，(V-52）式下文。

由（22）式，我們或以爲 $\Delta E\Delta t\cong h$ 的關係，亦可由T與H間的一個對易關係如

$$HT-TH=-\frac{\hbar}{i} \tag{IV-26}$$

的，導來的。在古典動力學中，H和$-t$間，確似有如 p_x 和x間的共軛關係*，驟觀之，似與（12）式

$$p_x \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

相應的，亦有

$$H \longrightarrow -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$$

的關係，誠然的

$$\left(H+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi=0$$

確是 Schrödinger 的基本方程式，如（III-039，或-33）。

惟早在1933年，Pauli 氏卽證明不可能的有一個 Hermitian 的時間的算符T的存在，滿足（26）式的**故（22）式的來源，不是（26）式；（23）式則是來自（24）。這不對稱性是應注意及的。

(3) 互補原理 (complementarity principle)

Einstein-de Broglie 關係（IV-3），（IV-4）

---

* 見本書第一册古典動力學，乙部第四章第 7 節。

** 見 W. Pauli在 Handbuch der Physik, 1933 或 1958年版。Pauli 的結果的證明，可用本册第一章習題4。又見下文第五章第 2 節（V-92）式下文。

$$E \rightleftarrows h\nu, \qquad p \rightleftarrows \frac{h}{\lambda} \tag{IV-27}$$

表示粒子與波兩個基本不同的觀念間的關係，謂我們一向認爲是波的（有波長及頻率，有繞射，干涉，偏極化等特性），在某些觀察情形下，亦有粒子的特性，如能，動量等。反之亦然。這“粒子與波的二象性”，有許多的實驗的證明，如光電現象；Compton 效應，Geiger-Bothe, Compton-Simon 實驗；Davisson-Germer, G. P. Thomson 等實驗。

按古典物理，這二象性是不可解的。由（IV-27）二式，我們得到“對易關係“（IV-13）

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{i},$$

和“測不準原理”（IV-15）

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{h}{2},$$

這些結果，亦是古典物理所不能解的。

N. Bohr 對這個牽涉到物理的基礎的問題的態度，可略述如下：

在古典物理中的各種觀念，皆是來自我們的觀察經驗的，如上述的波和粒子的特性等。現在發現了許多在原子領域的現象（如上述的光電，Compton 效應等），祇用粒子的觀念，或祇用波的觀念，便不足以描述他們，而需兩種觀念並用。我們可以認爲我們所用的觀念，本身受到他們構成時的限制：他們的來源是“巨觀的”，“日常的”現象；故其不適用於原子的，“微觀的”的現

象，是可以了解的。Bohr 以爲在原子的領域，粒子和波兩種觀念，是互相補充的。

這樣的哲學態度，近於所謂實證哲學 (positivism)——接受經驗所得結果。

但 Heisenberg 和 Bohr 對量子力學的解釋，遠不止於上述的認爲古典物理觀念的限制。他們以爲一個物理量，或特性，不是本身即存在的，而是由我們作觀察或度量才有意義的。舉例言之，一個電子，如我們用實驗方法量他的能或動量，則我們得到能或動量，於是我們以爲他是一個粒子。但如我對電子作另一種實驗（如電子繞射），則我們得到他的波長 λ，於是我們以爲他是波。一個電子，究是粒子抑是波，是看我們所作的觀察度量而定的。故說電子是粒子，或是波，或是說粒子亦是波，皆沒有意義的。

這個理論的數學表示形式，略約如下。按 (IV-4) 方程式，一個系統的能的本徵值 E_n 和本徵態 Ψ_n 符合 Schrödinger 方程式

$$H\Psi_n = E\Psi_n \qquad \text{(IV-28)}$$

在此我們姑假定 Ψ_1, Ψ_2, ……構成一完全集 (complete set)* 如我們已知一系統是在 Ψ_m 態，則我們知道 H 之平均值即係

$$\int \Psi_m{}^* H \Psi_m d\tau = E_m \qquad \text{(IV-29)}$$

在其他的

---

* 全集之態函數的觀念，見下文第 3 節。

$$\int \Psi_n{}^* H \Psi_m d\tau = E_m \delta_{mn}。\qquad \text{(IV-30)}$$

如現衹知該系統在態Φ，則Φ可用全集的 Ψ_k 展開，

$$\Phi(q) = \sum c_k \Psi_k(q), \quad c_k = \text{常數}, \qquad \text{(IV-31)}$$

（如 k 包括連續本徵值 E_k，則和$\sum$包括積分$\int dk$ 在內）。H之平均值按 (IV-30)，(IV-31)，乃

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau = \sum_j \sum_k c_j{}^* c_k \delta_{jk} \qquad \text{(IV-32)}$$

$$= \sum_k |c_k|^2 E_k \qquad \text{(IV-32a)}$$

此式乃謂如度量H在Φ態之平均值，其結將係H各（無窮數的）本徵值 E_k 中之一，各值 E_k 出現的幾率爲 $|c_k|^2$，因由於Φ之歸一化，

$$\sum_k |c_k|^2 = 1 \qquad \text{(IV-33)}$$

也。(VI-32a) 的解釋乃係：如系統原在Φ態，作H之度量，將"逼"使系統進入H之本徵態 Ψ_k 之一，其結果爲 Ψ_n 的幾率爲

$$|c_n|^2 = |\int \Psi_n \Phi d\tau|^2 \qquad \text{(IV-34)}$$

上述的可說都是量子力學的基本假定的一部。由 (IV-29) 至 (IV-34)，我們引入了幾率的基本觀念和假定。此點略已在 (III-46) - (III-47) 作了些啓示，但下文將再申述之（下文第五章第 2 節）。

3. 本徵值問題——Sturm-Liouville 方程式

第三章第 3 節 (3)，曾略述波動方程式的本徵值及本徵態

(函數)。玆更作較一般性的討論，並計算些其他問題。

一維的 Schrödinger 方程式 (III-34) 的一般性形式，可寫成下式 (稱爲 Sturm-Liouville 方程式)

$$\Lambda y+\lambda\rho(x)y=0, \tag{IV-35}$$

$\rho(x)$ 係一實數函數，λ 係一參數，Λ 係一自伴 (self-adjoint)* 算符 (實數或複數)

$$\Lambda\equiv\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{d}{dx}\right)-q(x), \tag{IV-36}$$

$p(x)$，$q(x)$ 皆係 x 之函數。

玆欲得 (IV-35) 方程式之解 y 及 λ 值，滿足下述的邊界條件：$a\le x\le b$,

$$F(a)=F(b)=0, \text{ 或 } F(b)-F(a)=0。 \tag{IV-38}$$

此問題稱爲 Sturm-Liouville 問題。

定理一 Sturm-Liouville 方程式的不同本徵值 λ 之本徵函數 Ψ 係正交的：

設本徵值 λ_1，λ_2 的本徵函數爲 Ψ_1，Ψ_2，即

$$\Lambda\Psi_1=-\lambda_1\rho\Psi_1,\quad \Lambda\Psi_2=-\lambda_2\rho\Psi_2, \tag{IV-39}$$

$$\Lambda^*\Psi_1^*=-\lambda^*\rho\Psi_1^*,\quad \Lambda^*\Psi_2^*=-\lambda_2^*\rho\Psi_2^*$$

---

* 自伴 (亦稱 Hermitian) 算符，滿足下述條件：
設 $y(x)$，$z(x)$ 係二任意函數，$F(x)$ 係一函數，

$$z\Lambda y-y\Lambda z=\frac{dF}{dx} \quad \text{如}\Lambda\text{係實數的,} \tag{IV-37}$$

$$z^*\Lambda y-y\Lambda^*z^*=\frac{dF}{dx}\text{如}\Lambda\text{係複數的}$$

所以稱 Hermitian 者，蓋Λ有第一章第3節定理 (十二)，(十三) Hermitian 矩陣的特性也。見下文定理一及二。

以 Ψ_2^* 乘首行第一式，以 Ψ_1 乘次行第二式，由 $x=a$ 積分至 $x=b$，按自伴的條件（IV-37），即得

$$\int_a^b (\Psi_2^* \Lambda \Psi_1 - \Psi_1 \Lambda^* \Psi_2^*) dx = (\lambda_2^* - \lambda_1) \int_a^b \rho \Psi_2^* \Psi_1 dx$$

$$= F(b) - F(a)$$

$$= 0 \quad \text{按邊界條件（IV-38）（IV-40）}$$

故如 $\lambda_2^* - \lambda_1 \neq 0$，則

$$\int_a^b \Psi_2^* \Psi_1 \rho dx = 0 \qquad \text{(IV-41)}$$

此乃謂 Ψ_2，Ψ_1（對密度函數 $\rho(x)$）作正交。

定理二 Sturm-Liouville 方程式之本徵值係實數。

使（IV-39），（IV-40）式中之 λ_1，λ_2 爲同一態，故

$$(\lambda_1^* - \lambda_1) \int_a^b \rho \Psi_1^* \Psi_1 dx = 0。 \qquad \text{(IV-42)}$$

如 $\rho(x)$ 在 $a \leq x \leq b$ 間之值皆同正（或負）號，則此積分不能等於零。故

$$\lambda_1^* - \lambda_1 = 0, \qquad q.e.d. \qquad \text{(IV-43)}$$

定理三 Sturm-Liouville 方程式之本徵函數構成一全集。

設 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \cdots\cdots$ 爲一集正交歸一的函數

$$\int \Psi_m^* \Psi_n \rho dx = \delta_{mn}, \qquad \text{(IV-44)}$$

設 $f(x)$ 爲一滿足和 Ψ_n 等相同的邊界條件的任意函數。玆假設將 $f(x)$ 以 Ψ_n 等展開

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \Psi_k(x) \qquad \text{(IV-45)}$$

(如 S-L 方程式有連續的本徵值 E_k，則此和包括對連續函數部分積分 $\int c_k\Psi_k dk$)。由上式，即得

$$c_k=\int_a^b \Psi_k{}^* f(x)\rho(x)dx \qquad \text{(IV-46)}$$

$$\equiv(\Psi_k,\ \rho f) \qquad \text{(IV-46a)}$$

茲使 Δ_n 表

$$\Delta_n\equiv\int_a^b f^*(x)f(x)\rho(x)dx-\int_a^b(\sum_{k=0}^n c_k\Psi_k)^*(\sum_{l=0}^n c_l\Psi_l)\rho(x)dx$$

$$=\int_a^b f^*(x)f(x)\rho(x)dx-\sum_{k=0}^n|c_k|^2 \qquad \text{(IV-47)}$$

Ψ_0，Ψ_1，Ψ_2……成一全集之定義，乃

$$\lim_{n\to\infty}\Delta_n=0。 \qquad \text{(IV-48)}$$

S-L 方程式 (IV-35) 之本徵函數 Ψ_k 滿足此全集的定義之條件，可證明爲:

(i) $$\delta\lambda_{n+1}=\delta\left(-\frac{\int_a^b \Psi^*{}_{n+1}\Lambda\Psi_{n+1}dx}{\int_a^b \Psi^*{}_{n+1}\Psi_{n+1}\rho dx}\right)=0 \qquad \text{(IV-49)}$$

其附帶條件爲

$$\int_a^b \Psi^*{}_{n+1}\Psi_k\rho(x)dx=0, \qquad k=1,2,\cdots,n,$$

(ii) $$\lim_{n\to\infty}\lambda_n=\infty。 \qquad \text{(IV-50)}$$

(IV-49)，(IV50) 二條件爲 Ψ_x 構成一全集之正交函數之證明，可參閱 Courant-Hilbert 之 Methoden der Math Physik，第一版，第 6 章第 3 節，或略見本章末附錄乙。

S-L 方程式的本徵值問題，其例甚多，如古典數學物理中

之諧和函數 (Legendre, associated Legendre, Bessel 函數等) 及量子力學中的有心力場 (central field) 問題的徑向波動方程式等。玆於下節述這些問題。下文將先以簡諧振盪爲例，與第二章矩陣力學法比較。

例：簡諧振盪。

Hamiltonian 爲

$$H=\frac{1}{2\mu}p^2+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2,\quad \mu=\text{質量}, \tag{IV-51}$$

(35) 式係*

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\Psi=E\Psi \tag{IV-52}$$

玆引入無維次之變數 ξ 和參數 (能) λ

$$\xi=x\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}},\quad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \tag{IV-53}$$

則 (52) 成

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\Psi=0。 \tag{IV-54}$$

ξ 極大時，Ψ 略如 $e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2}$ 使*

$$\Psi(\xi)\equiv v(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{IV-55}$$

則 (IV-53) 式成

$$\frac{d^2v}{d\xi^2}-2\xi\frac{dv}{d\xi}+(\lambda-1)v=0 \tag{IV-56}$$

---

* 以 $\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$ 代 p_x、雖可見於 (IV-3)，但其基本的根據，乃見上文第 2 節 (IV-12) 式。

* 如取 $e^{\frac{1}{2}\xi^2}$，則Ψ將平方不可積分。

使

$$v=\xi^{l}\sum_{n=0}a_{n}\xi^{n} \qquad \text{(IV-57)}$$

以此代入上式，即得指數方程式

$$l(l-1)=0, \text{ 或 } l=0, 1$$

玆取 $l=0$。** 以 (IV-51) 代入 (IV-56) 式，即得遞推關係 (recurrence relation)

$$(n+1)(n+2)a_{n+2}+(\lambda-1-2n)a_{n}=0 \qquad \text{(IV-58)}$$

n 極大時，兩相連項之比為

$$\frac{a_{n+2}\xi^{n+2}}{a_{n}\xi^{n}}\simeq\frac{2n}{n^{2}}\xi^{2}=\frac{2}{n}\xi^{2}$$

故 (IV-57) 之漸近性為

$$v\longrightarrow e^{2\xi^{2}} \qquad \text{(IV-59)}$$

以此代入 (IV-55)，則 Ψ 在 ξ 極大時略如 $e^{\frac{3}{2}\xi^{2}}$ 。如是則 Ψ 乃平方不可積分。欲避免此結果。我們可假定

$$\lambda-1-2n=0 \qquad \text{(IV-60)}$$

或由 (IV-53)，即得

** 按微分方程式理論，$l=0$ 與 $l=1$ 係同一解(見下文 102 頁)。其另一獨立解 u，與 (IV-57) 之 v 的關係為

$$u\frac{dv}{d\xi}-v\frac{du}{d\xi}=be^{\xi^{2}}, \ b=\text{常數}, \qquad \text{(IV-62)}$$

如 v 係 $\sum_{k=0}^{s}a_{k}\xi^{k}$ 多項式，則按上式，u 或 $\frac{du}{d\xi}$ 在 ξ 極大時，必畧如 $e^{\xi^{2}}$· 如此則 (IV-55) 之 ψ

$$\psi=u(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^{2}}$$
$$\longrightarrow e^{\frac{1}{2}\xi^{2}} \quad \text{當 } \xi \text{ 極大時,}$$

乃平方不可積分矣。故 $u(\xi)$ 解是不適用而須棄去的。

(IV-62) 之 $uv'-vu'$ 稱為 Wrönskian，上述討論法，是一般性的，將於下文氫原子的沿徑波動方程式亦用之。

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2\cdots \tag{IV-61}$$

如是則 $a_{n+2}=0$，而 v 乃係一多項式而非無窮級數，不復有（IV-59）式之平方不可積分矣。

（IV-61）之 E，即（IV-52）之本徵值。玆求本徵函數。

使
$$H_n(\xi)\equiv v=\sum_{k=0}^{n}a_k\xi^k \tag{IV-63}$$

由（IV-58）

$$a_{k+2}=\frac{2n-2k}{(k+1)(k+2)}a_k \tag{IV-64}$$

H_3 之方程式（IV-56）及（IV-60），

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2}-2\xi\frac{d}{d\xi}+2n\right)H_n=0。 \tag{IV-65}$$

按（IV-64），H_n乃一多項式，稱爲 Hermite 多項式

$$H_n(\xi)=(2\xi)^n-n(n-1)(2\xi)^{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4}+\cdots\cdots+\begin{cases}(-1)^{n/2}n!/\left(\dfrac{n}{2}\right)! & \text{如 } n=\text{偶數}\\[2ex](-1)^{(n-1)/2}n!\,\xi/\left(\dfrac{n-1}{2}\right)! & \text{如 } n=\text{奇數}\end{cases} \tag{IV-66}$$

$$\begin{aligned}&H_0=1, && H_3=(2\xi)^3-12\xi,\\ &H_1=2\xi, && H_4=(2\xi)^4-12(2\xi)^2+12,\\ &H_2=(2\xi)^2-2, && H_5=(2\xi)^5-20(2\xi)^3+120\xi,\end{aligned} \tag{IV-67}$$

$H_n(\xi)$ 係 ξ 之偶（奇）函數，視 n 之偶（奇）而定。

$H_n(\xi)$ 有下積分性質（見本章末附錄甲）

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi} d\xi = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 2^n \sqrt{\pi}\, n!, & m = n \end{cases} \qquad \text{(IV-68)}$$

(IV-54) 方程式的本徵函數（按(IV-68)歸一化的）乃

$$\Psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2^n \sqrt{\pi}\, n!}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) \qquad \text{(IV-69)}$$

(IV-52) 方程式的歸一化本徵函數

$$\Psi_n(x) = \sqrt[4]{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n \sqrt{\pi}\, n!}} e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar}x^2} H_n\left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x\right)$$

(IV-70)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(x) \Psi_n(x) dx = 1$$

本節有一重要結果，即 (IV-61) 式之最低態之能為

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \qquad \text{(IV-71)}$$

而非零是也。由 (IV-52)，此乃謂

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^* \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \right) \Psi_0 dx = E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

按 (IV-69)，(IV-54)，(IV-67) 等式，此即係

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^* \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \right) \Psi_0 dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^* \left(\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \right) \Psi_0 dx = \frac{1}{4}\hbar\omega$$

換言之，動能及位能之本徵值皆等於 $\frac{1}{4}\hbar\omega$ 而非零。此意謂一諧振盪不能靜止不動。這是 Heisenberg 的測不準原則的一例子。

表面上 Schrödinger 似未用到此原則，但其實却隱藏了此原則，蓋在他的波動方程式 (IV-52)，(IV-51) 中以 $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ 代 p_x，而使 p_x 與 x 間有

$$p_x x - x p_x = \frac{\hbar}{i} \tag{IV-72}$$

或

$$\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}x - x\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi = \frac{\hbar}{i}\Psi$$

的關係，引入了測不準原則也 (詳見上文第 2 節 (2))。

第 (54) 方程式的另一解法，將於本章附錄戊述之。

4. 圓心場 (central field)；宇稱性 (parity)

玆考慮一個有圓心對稱性的系統。最簡單的例子是一個電子在有心場 $V(|\boldsymbol{r}|)$ 中，如氫原子然。爲淸楚簡單故，本節將考慮這個簡例來引入宇稱性的觀念。實則宇稱性不限於 “一個電子的原子”而係一般性的規念。其於“多電子原子” 的問題，將在第十章第 3 節述之。

在圓心場的一個粒子的 Schrödinger 方程式爲

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) - E\right)\Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{IV-73}$$

此處 $V(r)$ 祇係 $\boldsymbol{r}$ 的絕對值的函數，與 $\boldsymbol{r}$ 的方向無關。玆引入“宇稱性” 的觀念如下。先定義宇稱運算符 P，施 P 於 $\boldsymbol{r}$ 向量是使 $\boldsymbol{r}$ 對座標原點 $r=0$ 反倒，

$$Pr = -r \tag{IV-74}$$

玆施P於 (73) 式。因 $P\nabla^2=\nabla^2$, $PV(r)=V(r)$, 故 $P\Psi(\boldsymbol{r})$ 可有二可能情形

$$P\Psi(\boldsymbol{r}) = \pm\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{IV-75}$$

此方程式可視爲一個本徵值方程式; P 算符的本徵值爲 $+1$ 及 -1。屬於前者的本徵態 $\Psi_{(+)}$, 稱爲偶 (even) 態; 屬于後者稱爲奇 (odd) 態, $\Psi_{(-)}$。

任何一個物理量, 他的算符 Q, 非奇性卽偶性。如座標矢 $\boldsymbol{r}$, 電偶矩 $e\boldsymbol{r}$, 速度 $\dot{\boldsymbol{r}}$, 力 $m\ddot{\boldsymbol{r}}$ 等, 皆經P運作而變符號, 故爲奇性。如角動場 $[\boldsymbol{p}'\times\boldsymbol{r}]$, 磁場$\boldsymbol{B}$, 磁偶矩$\boldsymbol{\mu}$等, 經$P$運作而不變符號的, 皆爲偶性。

玆取Q之矩陣元素 $\langle\Psi_m|Q|\Psi_n\rangle$。吾人甚易證明此元素不恆等於零的條件如下:

$$\langle\Psi_{m(+)}|Q_{(+)}|\Psi_{n(+)}\rangle=\int\Psi^*_{m(+)}Q_{(+)}\Psi_{(+)}{}^{d\tau}\neq 0,$$

$$\langle\Psi_{m(-)}|Q_{(+)}|\Psi_{n(-)}\rangle=\int\Psi^*_{m(-)}Q_{(+)}\Psi_{n(-)}{}^{d\tau}\neq 0,$$

$$\langle\Psi_{m(+)}|Q_{(-)}|\Psi_{n(-)}\rangle\neq 0, \tag{IV-76}$$

$$<\Psi_{m(-)}|Q_{(-)}|\Psi_{n(+)}>\neq 0,$$

換言之, 積分內的 $(\Psi_m{}^*Q\Psi_n)$ 必須爲偶性。(此定理的證明, 留給讀者。)

上述 (76) 的結果, 不僅對一個粒子在圓心對稱場有效, 而係對所有具有圓心對稱性的系統皆有效。我們將在第八章第 1 節

應用（76）式，獲得所謂 Laporte 定則的解釋*。

一個粒子在有圓心對稱性的場的 Schrödinger 方程式（73），如用圓極座標，卽成

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]+V(r)\right\}\Psi(\boldsymbol{r})=E\Psi(\boldsymbol{r})$$

(IV-77)

此方程式可以變數分離法處理之。使

$$\Psi(\boldsymbol{r})=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \qquad \text{(IV-78)}$$

以此代入（77）式，由使（78）爲（77）之解的條件，可得下三個微分方程式

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2, \qquad \text{(IV-79)}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0 \qquad \text{(IV-80)}$$

$$r\frac{d^2}{dr^2}(rR)+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(r))r^2R=\lambda R \qquad \text{(IV-81)}$$

此三方程式中之 m^2，λ 皆係常數（所謂“分離變數的常數”），m^2，λ，E的確定，乃成爲（79, 80, 81）三方程式的本徵值的問題。

（79）式的解爲

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}, \quad m=\pm\text{整數} \qquad \text{(IV-82)}$$

---

* 見本書第二册量子論與原子結構，乙部第一章。

(80) 式可寫成下式

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta(x)=0 \quad \text{(IV-80a)}$$

$$x\equiv\cos\theta$$

(80) 或 (80a) 式的本徵值爲

$$\lambda=l(l+1),\quad l=0,1,2,\cdots\cdots\text{整數} \qquad \text{(IV-83)}$$

及其 (歸一化的) 本徵函數爲

$$\Theta_{l,m}(x)=(-1)^l\left[\frac{2l+1}{2}\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^m(x) \qquad \text{(IV-84)}$$

$$P_l^m(x)=(-1)^m(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^mP_l(x)}{dx^m}, \qquad \text{(IV84a)}$$

$$P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\,\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l \qquad \text{(IV-84b)}$$

$$\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_k^m(x)dx=\frac{2}{2l+1}\,\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{l,k} \qquad \text{(IV-85)}$$

凡此皆見本書第二册電磁學第二章第 4 節*。本節的若干結果，亦可由較一般性的角動量算符及其本徵值法得之。詳見下文第 6 節。

上 (85), (84a), (84b) 各式中的 $P_l^m(x)$, m 係正値。如遇 $P_l^{-m}(x)$, $(m\geq 0)$, 則

---

* (IV-83) 式見該書 (II-81) 式,
(IV-84) 式見該書 (II-91) 式,
(IV-84a) 式見該書 (II-83) 式,
(IV-84b) 式見該書 (II-58) 式,
(IV-85) 式見該書 (II-90) 式。

$$\Theta_{l,m}(x)=(-1)^{l-m}\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{-m}(x) \quad \text{(IV-86)}$$

$$P_l^{-m}(x)=\frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{-\frac{m}{2}}\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}}(x^2-1)^l \quad \text{(IV-86a)}$$

$$P_l^{-m}(x)=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(x)^* \quad \text{(IV-86b)}$$

(86b) 乃由 (84) 與 (86) 二式的相等故得之。

在量子力學中，通常對角波函數（歸一化）

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) \quad \text{(IV-87)}$$

的相 (phase) 作下各式的選擇: Φ_m見 (82) 式,

$$\Theta_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{2}},\quad \Theta_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta,\quad \Theta_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta$$

$$\Theta_{2,0}=\sqrt{\frac{5}{8}}(2\cos^2\theta-\sin^2\theta),\quad \Theta_{2,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta$$

$$\Theta_{2,\pm2}=\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta,$$

$$\Theta_{3,0}=\sqrt{\frac{7}{8}}(2\cos^2\theta-3\sin^2\theta)\cos\theta, \quad \text{(IV-88)}$$

$$\Theta_{3,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{21}{32}}(4\cos^2\theta-\sin^2\theta)\sin\theta,$$

$$\Theta_{3,\pm2}=\sqrt{\frac{105}{16}}\cos\theta\sin^2\theta,\quad \Theta_{3,\pm3}=\mp\sqrt{\frac{35}{32}}\sin^3\theta,$$

欲求 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$ 的矩陣元素，或

$$\frac{z}{r}=\cos\theta,\quad \frac{x\pm iy}{r}=\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

---

* 此關係可參看W. Magnus 與 F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die spezieller Funktionen der mathematischen, Physik, 第 84 頁。

的元素,

$$\iint \Theta_{lm}\Phi_m{}^* \begin{Bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta e^{\pm i\varphi} \end{Bmatrix} \Theta_{l'm'}\Phi_{m'} dx d\varphi, \qquad \text{(IV-89)}$$

我們可用 $P_l^m(x)$ 的遞推關係* 及 (85) 公式。

玆用 (76) 式的矩陣元素符號式, 則 (89) 的計算結果如下:

$$\langle l+1, m|\cos\theta|l, m\rangle = -\left[\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}\right]^{1/2} \qquad \text{(IV-90a)}$$

$$\langle l+1, m+1|\sin\theta e^{i\varphi}|l, m\rangle = \langle l, m|\sin\theta e^{-i\varphi}|l+1, m+1\rangle = \left[\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}\right]^{1/2} \qquad \text{(IV-90b)}$$

$$\langle l, m+1|\sin\theta e^{i\varphi}|l+1, m\rangle = \langle l+1, m|\sin\theta e^{-i\varphi}|l, m+1\rangle = -\left[\frac{(l-m)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(IV-90c)}$$

其他的元素皆等於零。

(90a, b, c) 等結果, 於原子的電偶躍遷的幾率 (或光譜線的强度) 的計算時出現 (見第七章第 1 節)。

(87) 式的諧函數 (歸一化的)

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^l \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l{}^m(\cos\theta) \qquad \text{(IV-91)}$$

---

* 參閱本書第二册電磁學第二章 (II-88a) —— (II-88f) 各式。

有下列的關係*

$$\sum_{m=-l}^{l} Y^*_{l,m} Y_{l,m} = \frac{2l+1}{4\pi} \qquad \text{(IV-92)}$$

此式於原子的滿殼層特性的問題中用之。見第十章（X-28）式。

現再回到本節首段討論的宇稱奇偶性的問題。由（91）式，我們可得（78）式 $\Psi(\boldsymbol{r})$的奇偶性與量子數m，l的關係。

由（74）式的定義，用圓球極座標，即得

$$Pr = r, \qquad P\theta = \pi - \theta, \qquad P\varphi = \pi + \varphi。 \qquad \text{(IV-93a)}$$

由（82）式，可得，

$$P\Phi_n = e^{im\pi}\Phi_m = (-1)^m \Phi_m, \qquad \text{(IV-93b)}$$

由（84a），（84b），可得

$$P\Theta_{l,m} = (-1)^{l-m}\Theta_{l,m} \qquad \text{(IV-94c)}$$

故　　$$\mathrm{P}\Psi(\boldsymbol{r}) = (-1)^l \Psi(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(IV-94)}$$

此顯示 $\Psi_{lm}(r)$的$\begin{Bmatrix}\text{偶}\\\text{奇}\end{Bmatrix}$宇稱性，按量子數$l=\begin{Bmatrix}\text{偶}\\\text{奇}\end{Bmatrix}$整數而定。

玆由（93a, b, c）及（94）觀點及（76）式定理，即得

$$\int \Psi^*_{nlm}\, \boldsymbol{r}\, \Psi_{n'l'm'}\, r^2 dr d\cos\theta d\varphi = 0 \qquad \text{(IV-95)}$$

除非　　$l - l' =$ 奇數

$= \pm 1$，按（90a, b, c）。

（90a, b, c）是滿足此定理的。如以電子的電荷 $-e$ 乘 $\boldsymbol{r}$，則（95）式謂電偶矩 $-e\boldsymbol{r}$ 的矩陣元素$\langle\Psi_a|e\boldsymbol{r}|\Psi_b\rangle$祇於 Ψ_a，Ψ_b 係相反的宇稱性時可不等於零。此項結果於第六章第 2 節的"電偶

* 此關係的證明，見本書第二册電磁學第二章（II-101）式。

躍遷幾率"問題，極爲重要。

(95) 式於原子的 Stark 效應(微擾理論，見第五章第 1 節及第六章第 3 節) 亦極重要。

5. 氫原子

在原子核 (電荷 Ze) 的場中，一電子的位能 $V(r)=-\frac{Ze^2}{r}$

(IV-81) 方程式乃成

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0。\tag{IV-96}$$

μ 爲電子與原子核的折合質量 $\mu=\frac{mM}{m+M}$

玆引入所謂 (Hartree 氏的) "原子的單位"，長度以 Bohr 半徑 $a=\frac{\hbar^2}{me^2}=5.29\times10^{-9}cm$ 爲單位，能以 $\frac{e^2}{a}=\frac{me^4}{\hbar^2}=4.36\times10^{-11}erg=27.2$ 電子伏爲單位。

用這些單位，(96) 式乃成

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[2E+\frac{2Z}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0\tag{IV-96a}$$

E 之値，乃由此方程式的本徵値及本徵函數定的，先考慮穩定態 (卽 $E<0$)。

(1) 穩定態 ($E<0$)

使

$$\epsilon\equiv+\sqrt{-2E} \tag{IV-97}$$

當 r 極大時，(96a) 式的漸近解爲

$$R(r)\cong e^{-\epsilon r}$$

使

$$R(r)=e^{-\epsilon r}u(r) \tag{IV-98}$$

即得

$$\frac{d^2u}{dr^2}+2\left(\frac{1}{r}-\epsilon\right)\frac{du}{dr}+\left[\frac{2(Z-\epsilon)}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u=0 \tag{IV-99}$$

$r=0$ 點爲一極 (pole)。使

$$u(r)=r^{\alpha}\sum_{k=0}^{\infty}b_k r^k\equiv w(r)r^{\alpha} \tag{IV-100}$$

以此代入 (99) 式，即得

$$\sum_{k=0}\left[\{(\alpha+k)(\alpha+k+1)-l(l+1)\}r^{\alpha+k-2}-2\{\epsilon(\alpha+k+1)-Z\}\times r^{\alpha+k-1}\right]b_k=0 \tag{IV-101}$$

由此，得所謂指數方程或 ($k=0$ 項的係數$=0$)

$$\alpha(\alpha+1)-l(l+1)=0$$

故

$$\alpha=l,\ \text{或}-(l+1) \tag{IV-102}$$

以 $\alpha=l$ 代入 (101) 式，即得下推遞關係

$$b_{k+1}=2\frac{(k+l+1)\epsilon-Z}{(k+1)(k+2l+2)}b_k \tag{IV-103}$$

如 (100) 係一無限級數，則相連兩項之比爲

$$\lim_{h\to\infty}\frac{b_{k+1}}{b_k}r=\frac{2\epsilon}{k}r$$

$w(r)$之漸近式爲

$$w(r)\simeq e^{2\epsilon r}$$

由 (98)，

$$R(r)\simeq e^{\epsilon r},\qquad \epsilon>0,$$

乃是不可平方積分的。欲避免此情形，我們使 (100) 級數終止於 $k=n_r$ 一項，俾 $b_{n_r+1}=b_{n_r+2}=\cdots\cdots=0$，換言之，使

$$\epsilon=\frac{Z}{n_r+l+1}, \tag{IV-104}$$

或

$$E=-\frac{Z^2}{2n^2},\quad n=n_r+l+1 \tag{IV-104a}$$

$$=-\frac{Z^2me^4}{2n^2\hbar^2}\ (\text{c.g.s. 單位})。 \tag{IV-104b}$$

此即 Bohr 的 Balmer 公式也。

按微分方程式之理論，如指數方程式的兩個根之差，爲一整數時，則由此兩個根之解，不是獨立的。一個解可由任一個根得之，另一獨立解，則需另法求之。見 Whittaker 與 Watson 書，A Course on Modern Analysis, 1927年版，第200頁。

如取 (102) 式的 $\alpha=-(l+1)$，代入 (101) 式，其推遞關係乃

$$b_{k+1}=2\frac{(k-l)\epsilon-Z}{(k+1)(k-2l)}b_k$$

如 $b_0\neq 0$,則 b_{k+1}，b_{k+2}，···各項皆將是無窮大，(100) 將不成一解。如 $b_0=0$，則由上式，可見

$$b_1=b_2=\cdots=b_{2l}=0,$$

$$b_{2l+1}=\text{有限值}\ (\neq 0)。$$

$$b_{2l+l+\nu}=2\frac{(\nu+l+1)\epsilon-Z}{(\nu+1)(\nu+2l+2)}b_{2l+1+\nu}$$

此式與 (103) 式相同。故 $\alpha=-(l+1)$的解，亦即 $\alpha=l$ 情形下之解。

由 (100) 及上述之 $\alpha=l$，我們得 (99) 的一個解

$$u(r)=r^l w(r)。$$

其另獨立解 $V(i)$，可由(99)式證明其滿足下所謂 Wronskian 關係*

$$\left(\frac{du}{dr}v-\frac{dv}{dr}u\right)r^2=Ce^{2\epsilon r},\quad C=\text{常數} \qquad \text{(IV-105)}$$

如 $u(r)$係一多項式（見前 (93) 式及 (104)），則由 (105) 式，得見在 r 極大值時，$V(r)$或$\dfrac{dV}{dr}$務必有 $e^{2\epsilon r}$ 性質。如是則 (98) 的其他獨立解在 r 值大時之漸近性爲

$$\lim_{\epsilon r\to\infty} rR(r)\propto e^{\epsilon r} \qquad \text{(IV-106)}$$

此係不可平方積分的，故須棄去。此獨立解 $v(r)$可證明有下式

$$v(r)=r^{-(l+1)}w(r)+u(r)ln\, r \qquad \text{(IV-107)}$$

此處之函數w，其 $w(0)\neq 0$，當 $l\neq 0$，此式的首項在 $r=0$ 亦不

---

* 使 $U=ur$，$V=vr$。(105) 式乃成

$$VU'-UV'=Ce^{2\epsilon r}$$

可平方積分，惟此考慮於 $l=0$ 時無碍。v 之須棄去的理由，乃係（106）式的不可平方積分性。*

*文獻中皆謂（100）式的第二解 $\alpha=-(l+1)$ 應棄去的理由，乃因在 $r=0$，$r^{-(l+1)}u(r)$ 係不收歛的（不可平方積分）。此錯誤各書輾轉抄襲，垂五十年。（文獻中，祇 Schrödinger 1926年的原著，不用級數(100)之解法而用 Laplace 變換法求本徵值，未犯此錯誤。）筆者於 1956 年在台灣大學及清華大學的量子力學講義（英文的）中，曾指出上述各點。

玆將（104a）代入（96a），（97）式，並使

$$\rho=\frac{2Z}{n}r \quad (r\text{ 的單位爲 } a)。 \tag{IV-108}$$

則（96a）及（98）成

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0 \tag{IV-109}$$

$$R(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^l w(\rho)。 \tag{IV-110}$$

此式中之函數 $w(\rho)$，雖其多項式的係數的推遞關係，已見（102）式，但可表以已知的函數，如聯附 Laguerre 多項式或超幾何函數。又（110）式的歸一式，皆於本章末附錄丁述之。

(2) **連續能譜（$E>0$）**

如（96a)；（97）式中之能係正值，則

$$\epsilon=i\sqrt{2E}\equiv ik, \quad k=\text{實數}。 \tag{IV-111}$$

（98）式成

$$R(r)=e^{ikr}u(r) \tag{IV-112}$$

(99) 至 (102) 各式仍舊，惟 $\epsilon=ik$ 爲虛數，(100)級數無需截斷成一多項式，故 E 亦無 (104) 式的限制而可有任意值。此與古典力學相似而無量子化條件了。故 E 可有任何的正值，皆可能有解。

由 (104)，(108) 式及 (111)

$$\epsilon=\frac{Z}{n}, \qquad \rho=\frac{2Z}{n}r, \qquad \epsilon=ik,$$

可得

$$n=\frac{Z}{\epsilon}=-i\frac{Z}{k}, \qquad \rho=2\epsilon r=2ikr \tag{IV-113}$$

(112) 的連續譜函數可寫成下式（F 定義見附錄 (IVD-22) 式）

$$R_{nl}(\rho)=(-i\rho)^{l}\frac{c}{(2l+1)!}e^{-\rho/2}F(l+1-n,2l+2,\rho) \tag{IV-114}$$

$\rho=2ikr$，$k=\sqrt{2E}$，E 之單位爲 $\frac{e^2}{a}$，r 之單位爲 a。

r 之值極大時，R_{nl} 之漸近式爲

$$R=\frac{c\ exp\left(-\frac{\pi Z}{2k}\right)}{\left|\Gamma\left(l+1-i\frac{Z}{k}\right)\right|}\frac{1}{kr}\cos\left[kr+\frac{Z}{k}ln2kr-\frac{\pi}{2}(l-1)-\sigma_l\right] \tag{IV-115}$$

$$\sigma_l=arg\Gamma\left(l+1+i\frac{Z}{k}\right)。$$

此函數係一球狀波，其波長非一常數而係隨 r 而變的。此乃由於 (115) 式中的$\frac{Z}{k}ln\ 2kr$一項的影響，而此項則係來自 Coulomb 定律的。*

(115) 波函數之歸一化，可按下文第 7 節 (IV-142) 或本章本習題 6，計算之。

本節原始文獻爲 A. Sommerfeld 與 G. Schur, Ann. der Physik 4, 409 (1930)：M. Stobbe. Ann. der Physik 7, 661 (1930). 參看 H. A. Bethe 與 E. E. Salpeter 書 (見本章附錄丁)。

6. 角動量

第 3 節有球心場的函數 $Y_{ln}(\theta,\rho)$，係角動量 M^2，M_z 的本徵函數。故該節的結果，可從較一般性的角動量考慮得之。

角動量 $\boldsymbol{M}(M_x,M_y,M_z)$的定義，及其因對易關係

$$p_x x - x p_x = \frac{\hbar}{i},\quad y,\quad z \text{ 類推}$$

所得的關係，皆已見第二章 (II-1)，(II-10)，(II-13)，(II-13a) (II-18)——(II-20) 各式，玆列 (II-10)，(II-13, 13a)，(II-20)

---

* 由 (112)，$k=\sqrt{2E}$。如電子的動量 p 爲 $K\hbar$，則

$$2E=\frac{(K\hbar)^2}{m}\frac{\hbar^2}{Me^4}=\frac{p^2}{(mc)^2}\cdot\frac{1}{\alpha^2},\quad \alpha=\frac{e^2}{\hbar c}=\frac{1}{137}$$

$$\frac{Z}{K}=Z\alpha\frac{c}{v},\quad v=\text{電子速度。}$$

(115) 式中的 $ln\ 2kr$ 項，可與第六章附錄乙 (VI B-9, 10) 式中 $\alpha ln(2kr)$ 項比較。

數式如下

$$M_+M_z - M_zM_+ = -M_+\hbar, \qquad \text{(IV-116)}$$

$$M_-M_z - M_zM_- = M_-\hbar,$$

$$M_+M_- = M^2 - M_z^2 + M_z\hbar \qquad \text{(IV-117)}$$

$$M_-M_+ = M^2 - M_z^2 - M_z\hbar,$$

$$\langle\lambda\mu|M^2|\lambda'\mu'\rangle = \lambda(\lambda+1)\hbar^2\delta_{\lambda\lambda'}\delta_{\mu\mu'} \qquad \text{(IV-118)}$$

$$\langle\lambda\mu|M_z|\lambda'\mu'\rangle = \mu\hbar\delta_{\lambda\lambda'}\delta_{\mu\mu'} \qquad \text{(IV-119)}$$

設 $Y_{\lambda\mu}$ 係 M^2，M_z 之本徵矢*，故(118)，(119) 同寫爲

$$M^2Y_{\lambda\mu} = \lambda(\lambda+1)\hbar^2Y_{\lambda\mu}。 \qquad \text{(IV-120)}$$

$$M_zY_{\lambda\mu} = \mu\hbar Y_{\lambda\mu} \qquad \text{(IV-121)}$$

由 $\langle\lambda\mu|M^2|\lambda\mu\rangle \geq \langle\lambda\mu|M_z^2|\lambda\mu\rangle$，故

$$\lambda(\lambda+1) \geq \mu^2 \qquad \text{(IV-122)}$$

玆施 M_+ 於 (121)，應用 (116)，卽得

$$M_z(M_+Y_{\lambda\mu}) = (\mu+1)(M_+Y_{\lambda\mu}) \qquad \text{(IV-123)}$$

此乃示 $(M_+Y_{\lambda\mu})$ 係 M_z 的本徵值 $\mu+1$ 的本徵向量，故

$$M_+Y_{\lambda\mu} = a_{\lambda\mu}Y_{\lambda,\mu+1}$$

$a_{\lambda\mu}$ 常數，可由歸一化條件得之。玆假設 $Y_{\lambda\mu}$ 皆係歸一化的。故

$$|a_{\lambda\mu}|^2 = (M_+Y_{\lambda\mu}, M_+Y_{\lambda\mu})$$

$$= (M_+^\dagger M_+Y_{\lambda\mu}, Y_{\lambda\mu}) = (M_-M_+Y_{\lambda\mu}, Y_{\lambda\mu})$$

$$= ((M^2 - M_z^2 - M_z\hbar)Y_{\lambda\mu}, Y_{\lambda\mu})$$

$$= \lambda(\lambda+1) - \mu(\mu+1) \qquad \text{(IV-124)}$$

---

* 由 (116) 式起，各式皆係一般性的，不限於 l，m 等爲整數，(見(II-17)式下句)，Y_{lm} 亦係一般性的而不限於 (IV-91) 式的 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$。故玆以(λ,μ)代整數的(l,m)。

$$M_+Y_{\lambda\mu}=\sqrt{(\lambda+\mu+1)(\lambda-\mu)}\ Y_{\lambda,\mu+1}, \qquad \text{(IV-125)}$$

同法，可得

$$M_-Y_{\lambda\mu}=\sqrt{(\lambda-\mu+1)(\lambda+\mu)}\ Y_{\lambda,\mu-1} \qquad \text{(IV-125a)}$$

由（122），知 μ 有一最大值 μ_{max} 及一最低值 μ_{min}。由（125），（125a），即得

$$\mu_{max}=\lambda, \qquad \mu_{min}=-\lambda \qquad \text{(IV-126)}$$

使

$$M_+Y_{\lambda\lambda}=0, \qquad M_-Y_{\lambda,-\lambda}=0。 \qquad \text{(IV-127)}$$

由（126），

$$\mu_{max}-\mu_{min}=2\lambda, \qquad \text{(IV-127a)}$$

2λ＝整數，使 $\lambda=l$，$\mu=m$。

如 $l=0,1,2,\cdots\cdots$，則 $Y_{l,m}$ 即第 4 節的諧函數。如 $l=\frac{1}{2}$，$\frac{3}{2}$，……，則 $Y_{l,m}$ 不能以微分算符表之。$l=\frac{1}{2}$ 乃電子自旋角動量的情形。

玆取第 4 節（$l=0,1,2,\cdots\cdots$）的問題，以球極座標，

$$x=r\sin\theta\cos\varphi, \qquad y=r\sin\theta\sin\varphi, \qquad z=r\cos\theta$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta},$$

$$\frac{\partial}{\partial x}=\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}, \qquad \text{(IV-128)}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

$$M_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$M_x=i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cos\varphi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad \text{(IV-129)}$$

$$M_y=i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\sin\varphi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$M_\pm=\pm\hbar e^{\pm i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\pm i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$M^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \qquad \text{(IV-130)}$$

M_z, M^2、的本徵值已見 (82), (83), 其本徵函數則見 (91) (及本章末附錄乙)。

下文將以另一法得 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$。(以下之 Y_{lm}, 乃已歸一化的, 亦卽 (91) 式之 Y_{lm})

由 (127) 及 (129), 可得

$$M_+Y_{ll}=0$$

或

$$\left(\frac{\partial}{\partial\theta}+i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)Y_{ll}(\theta,\varphi)=0。 \qquad \text{(IV-131)}$$

此方程式之解乃

$$Y_{ll}(\theta,\varphi)=N_{ll}e^{il\varphi}\sin^l\theta。 \qquad \text{(IV-132)}$$

由對 φ 週期性的條件, 故 l=整數。歸一常數 N_{ll} 爲

$$N_{ll}=\frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \qquad \text{(IV-133)}$$

由 (125a)，(129)，可得

$$\sqrt{(l-m+1)(l+m)}\,Y_{l,m-1}=e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta}+i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)Y_{l,m}$$

由 (121)，右方可寫成 ($x\equiv\cos$)

$$=\frac{e^{-i\varphi}}{\sin^{m-1}\theta}\frac{\partial}{\partial x}(\sin^m\theta\,Y_{l,m}) \qquad \text{(IV-134)}$$

由 (132) $Y_{l,l}$ 按此式遞減的計算 $Y_{l,l-1}$，$Y_{l,l-2}$，……，可得上數式

$$Y_{l,m}=\frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}\frac{1}{\sin^m\theta}\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}}(\sin^{2l}\theta)e^{im\varphi}$$

(IV-135)

$$Y_{l,0}=\frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\frac{d^l\sin^{2l}\theta}{dx^l},\quad x\equiv\cos\theta \qquad \text{(IV-136)}$$

$$Y_{l,-l}=\frac{(-1)^l}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}\sin^l\theta\,e^{-il\varphi}。 \qquad \text{(IV-137)}$$

玆引用 Legendre 函數$P_{l(x)}$ (84b) 及聯附 Legendre 函數$P_l^m(x)$ (84a)，

$$P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l(x^2-1)^l}{dx^l}$$

$$P_l^m(x)=(-1)^m\sin^m\theta\frac{d^mP_l(x)}{dx^m}=\frac{(-\sin\theta)^m}{2^l l!}\frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{dx^{l+m}},$$

則 (135) 可寫成

$$Y_{lm}=(-1)^{l-m}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}P_l^{-m}(x)e^{im\varphi}。$$

(IV-135a)

由 (127) 及 (129)，可得

$$M_- Y_{l,-l}=0$$

或
$$\left(-\frac{\partial}{\partial\theta}+i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)Y_{l,-l}=0 \tag{IV-138}$$

此式之解爲

$$Y_{l,-l}=N_{ll}\, e^{-il\varphi}\sin^l\theta \tag{IV-139}$$

N_{ll} 與 (133) 式同。由 (125) 及 (129),

$$\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,Y_{l,m+1}=\frac{1}{\hbar}M_+Y_{l,m}$$

$$=-e^{i\varphi}\sin^{m+1}\theta\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\sin^m\theta}Y_{lm}\right) \tag{IV-140}$$

由 (138) 式 (139) 乃此式，即得

$$Y_{lm}=\frac{(-1)^m}{2^l l!}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\sin^m\theta\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(\sin^{2l}\theta)e^{im\varphi} \tag{IV-141}$$

$$=(-1)^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(x)e^{im\varphi} \tag{IV-141a}$$

(135) 與 (141) 可證明是相同的。(135a) 與 (141a) 可證明是相同的，因

$$P_l^{-m}=(-1)^m\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m$$

(見 (86b) 式下註)

兹計算 M_x, M_y, M_z 的矩陣元素。由 (121), (125), (125a)。即得

$$\langle l, m | M_z | l, m \rangle = \iint Y^*_{l,m} M_z Y_l d\cos\theta d\varphi$$

$$= m\hbar \qquad \text{(IV-142)}$$

$$\langle l, m+1 | M_+ | l, m \rangle = \sqrt{(l-m)(l-m+1)}\ \hbar \qquad \text{(IV-143)}$$

$$\langle l, m-1 | M_- | l, m \rangle = \sqrt{(l-m+1)(l+m)}\ \hbar \qquad \text{(IV-144a)}$$

後二式可寫為

$$\langle l, m+1 | M_x | l, m \rangle = \langle l, m+1 | iM_y | l, m \rangle$$

$$= \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\frac{1}{2}\hbar, \qquad \text{(IV-145)}$$

$$\langle l, m | M_x | l, m-1 \rangle = \langle l, m | iM_y | l, m-1 \rangle$$

$$= \sqrt{(l-m+1)(l+m)}\frac{1}{2}\hbar。 \qquad \text{(IV-146)}$$

此外其它的元素皆等於於零。

上 (145), (146) 式與第二章用矩陣計算所得結果 (II-25) 相同。

7. 連續本徵值譜函數

第 3 節 (IV-35,36) 式之 Sturm-Liouville 方程式

$$\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{dy}{dx}\right) - q(x)y + \lambda\rho(x)y = 0 \qquad \text{(IV-147)}$$

的本徵值譜，可能有一非連續譜部分 $\Omega_1:\lambda_0,\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n$（$n$ 可能有限值，亦可能無限大），及一連續譜部分 $\Omega_2:\lambda$。玆使 $\Psi_0,\Psi_1,\Psi_2,\cdots$ 代表非連續本徵值之本徵波函數，使 Ψ_λ 示連續譜波函數 $\Psi_n(\Psi_0,\Psi_1,\Psi_2,\cdots)$ 之歸一化條件爲

$$\int^{\infty}\Psi_n{}^*\Psi_n\rho dx=1$$

Ψ_λ 連續波函數則不滿足"平方可積分"條件，故其積分務需引入"本徵微分"（eigendifferential）的觀念。（見 H. Weyl, Math. Annalen 68. 220（1910）文）

本徵微分 $\Delta_\lambda\Psi$ 之定義爲

$$\Delta_\lambda\Psi=\int_\lambda^{\lambda+\epsilon}\Psi_{\lambda'}(x)d\lambda' \qquad \text{(IV-148)}$$

$\Delta_\lambda\Psi$ 之歸一定義爲

$$\lim_{\epsilon\to 0}\left[\frac{1}{\epsilon}\int_0^{\infty}\left|\Delta_\lambda y\right|^2\rho(x)dx\right]=1 \qquad \text{(IV-149)}$$

或

$$\lim_{\epsilon\to 0}\left[\frac{1}{\epsilon}\int_0^{\infty}dx\rho(x)\left|\int_\lambda^{\lambda+\epsilon}\Psi(x,\lambda')d\lambda'\right|^2\right]=1,$$

(IV-150)

此處　　　$\Psi(x,\lambda')\equiv\Psi_\lambda{}'(x)$

設 $f(x)$ 係一任意，可二次微分之函數，其下列積分係收歛的：

$$\int_0^\infty |f(x)|^2 \rho dx, \qquad \int_0^\infty \frac{1}{\rho} |\Lambda f|^2 dx。 \tag{IV-151}$$

玆將 $f(x)$ 按 Ψ_n, Ψ_λ 全集展開（假設 $\Psi_\lambda(x)$ 係實數函數）

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\Omega_1} C_n \Psi_n(x) + \int_{\Omega_2} d\lambda C(\lambda) \Psi_\lambda(x), \tag{IV-152}$$

$$C_n = \int_0^\infty \Psi_n{}^* f(x) \rho dx = (\Psi_n, \rho f) \tag{IV-153}$$

$$C(\lambda) = \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \int_0^\infty dx \rho f(x) \left[\int_\lambda^{\lambda+\epsilon} \Psi(x, \lambda') d\lambda' \right] \tag{IV-154}$$

$$= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \left(\int_\lambda^{\lambda+\epsilon} \Psi(x, \lambda') d\lambda', \rho f(x) \right)$$

如 $f(x)$ 係“絕對值可積分”（absolutely integrable）且有一上限值（upper bound），則 $C(\lambda)$ 可代以

$$C(\lambda) = (\Psi(x, \lambda), \rho f)。 \tag{IV-155}$$

當本徵值有非連續及連續譜時，所有的 Ψ_n 與 Ψ_λ 構爲一全集，

$$(f, \rho f) = \sum_{\Omega_1} |C_n|^2 + \int_{\Omega_2} d\lambda |C(\lambda)|^2 \tag{IV-156}$$

$$(g, \rho f) = \sum_{\Omega_1} C_n b_n{}^* + \int_{\Omega_2} d\lambda C(x) b^*(\lambda), \tag{IV-157}$$

$$b_n{}^* = (\Psi_n, \rho g)^*, \tag{IV-158}$$

$$b^*(\lambda)=\lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{\epsilon}\left(\int_{\lambda}^{\lambda+\epsilon}\phi(x,\lambda')d\lambda',\rho g\right)^*$$

玆擧一例。設

$$\Psi(x,k)=Ae^{ikx}$$

則（148）式成

$$\Delta_k\Psi=\frac{A}{ix}\left(e^{i(k+\epsilon)x}-e^{ikx}\right)$$

（150）式乃

$$\frac{2}{\epsilon}A^2\int_0^\infty dx\frac{1-\cos\epsilon x}{x^2}=1,$$

由此得

$$A^2\pi=1。$$

8.　Schrödinger 方程式的積分方程式形式

第三章（III-32）之偏微分方程式，可經一變換，寫成一個積分方程式的形式。在某些問題情形下，這積分方程式的表象，特爲方便（如散射 scattering 理論）。

設有質量m之質點在勢場$V(r)$中，其總能爲E。（III-32）方程式

$$\frac{h^2}{2m}\nabla^2\Psi+(E-V)\Psi=0 \qquad \text{(IV-159)}$$

可寫成下式

$$(\nabla^2+k^2)\Psi=\chi(r) \qquad \text{(IV-160)}$$

$$E=\frac{1}{2m}\hbar^2k^2, \qquad \chi(\boldsymbol{r})=\frac{2m}{\hbar^2}V\Psi。 \tag{IV-161}$$

(160) 可視為一非齊次微分方程式。按微分方程式的理論，其解乃係

$$\Psi(\boldsymbol{r})=(160)\text{ 的一個特解}+\text{輔助函數}, \tag{IV-162}$$

所謂輔助函數 (Complementary 函數)，乃下述齊次方程式

$$(\nabla^2+k^2)\phi=0 \tag{IV-163}$$

之解，即

$$\phi_k(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{IV-164}$$

(160) 的特解 (particular integral)，可用 Green 氏函數法求之*，玆使

$$(\nabla^2+k^2)G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{IV-165}$$

$\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$係三維的 Dirac δ 函數。

(168) 式之解，可取為**

$$G_k(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{1}{k^2-\kappa^2}\phi_\kappa(\boldsymbol{r})\phi_\kappa^*(\boldsymbol{r}')d\kappa \tag{IV-166}$$

(160) 的特解乃 (見前註 *) ***

---

* 參閱本書第三册電磁學第二章 2 節。

** 以 (166) 式代入 (165) 式，用 (163) 式及

$$\int e^{i\kappa(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}d\kappa=(2\pi)^3\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{IV-167}$$

即可見 (166) 右方滿足 (165) 方程式。

*** (160) 的特解 $\Psi(\boldsymbol{r})$，亦可由下法得之。因 $\phi_k(\boldsymbol{r})$構成一全集，故$\Psi(\boldsymbol{r})$可寫作

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\int C_\kappa\phi_\kappa(\boldsymbol{r})d\kappa$$

此式中的 C_k，由 (160) 式，乃

$$(2\pi)^3C_\kappa=\frac{1}{k^2-\kappa^2}\int\phi_\kappa^*(\boldsymbol{r}')\chi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'$$

由 (161) 之χ，即得 (166) 式之 $G_K(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$，及 (169) 式。

$$\Psi(\mathbf{r})=-\int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'。\qquad \text{(IV-168)}$$

故 (160) 可寫成下式

$$\Psi(\mathbf{r})=\phi(\mathbf{r})-\int\frac{2m}{\hbar^2}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')V(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \qquad \text{(IV-169)}$$

此乃一積分方程式，與原 Schrödinger 方程式 (159) 相當。(159) 式，便於穩定態 (本徵值的討論，見前第 3，4，5 節) 的探討，而 (169) 式則便於散射態的問題。詳見第六章第 3 (1) 節。

附錄甲

Hermite 多項式

由 (IV-65)，Hermite 多項式所滿足之方程式爲

$$\frac{d^2H_n}{dx^2}-2x\frac{dH_n}{dx}+2nH_n(x)=0 \qquad \text{(IVA-1)}$$

玆引用母函數 (generating function)

$$\begin{aligned}\phi(x, t)&=e^{-t^2+2tx}\\ &=e^{x^2}e^{-(t-x)^2}\\ &\equiv\sum_{n=0}^{\infty}\frac{H_n(x)}{n!}t^n,\end{aligned} \qquad \text{(IVA-2)}$$

換言之，$H_n(x)$係

$$H_n(x)=\left(\frac{\partial^n\phi}{\partial t^n}\right)_{t=0}=(-1)^n e^{x^2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-x^2}, \qquad \text{(IVA-3)}$$

由此式甚易證明此處之 $H_n(x)$滿足 (IVA-1)方程式。換言之，(IVA-1) 之解，乃第 (IVA-2) 式之$\phi(x, t)$展開爲 t 之級數時，$\frac{1}{n!}t^n$ 的係數。

由 (IVA-2) 及$\frac{\partial\phi}{\partial x}=2t\phi$，及$\frac{\partial\phi}{\partial t}+2(t-x)\phi=0$，

即得

$$\frac{dH_n}{dx}=2nH_{n-1}, \quad n\geq 1 \qquad \text{(IVA-4)}$$

$$H_{n+1}-2xH_n+2nH_{n-1}=0,\quad n\geq 1 \tag{IVA-5}$$

由此二式，即得 (IVA-1)。

由 (IVA-2)，即得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi(x,t)\phi(x,s)e^{-x^2}dx=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}s^m t^n\frac{1}{m!n!}\int_{-\infty}^{\infty}H_m H_n e^{-x^2}dx$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-s^2-t^2+2(s+t)x-x^2}dx$$

$$=e^{2st}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-(x-s-t)^2}d(x-s-t)$$

$$=\sqrt{\pi}\left\{1+2st+\frac{(2st)^2}{2!}+\frac{(2st)^3}{3!}+\cdots\right\} \tag{IVA-6}$$

比較上式 s，t 同冪數之項，即得 (IV-68) 式:

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_m H_n e^{-x^2}dx=\begin{cases}0, & m\neq n\\ 2^n\sqrt{\pi}\,n!, & m=n\end{cases} \tag{IVA-7}$$

由 (IVA-5) 及 (IV-7)，即得

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_m x H_n e^{-x^2}dx=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}H_m H_{n+1}e^{-x^2}dx+n\int_{-\infty}^{\infty}H_m H_{n-1}e^{-x^2}dx$$

$$=\begin{cases}2^n\sqrt{\pi}\,(n+1)! & m=n+1\\ 2^n\sqrt{\pi}\,(n-1)! & m=n-1\end{cases}$$

如 H_n 皆歸一化如 (IV-70)，則

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_{n+1}xH_n\,e^{-x^2}dx=\sqrt{\frac{n+1}{2}},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{n-1} x H_n e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{n}{2}}。 \tag{IVA-8}$$

以（IV-32）之諧振盪計算，則須用（IV-70）式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{n+1} x \Psi_n e^{-\frac{\mu\omega}{\hbar}x^2} dx = \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2\mu\omega}},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{n-1} x \Psi_n e^{-\frac{\mu\omega}{\hbar}x^2} dx = \sqrt{\frac{n\hbar}{2\mu\omega}}。 \tag{IVA-9}$$

附錄乙

Sturm-Liouville 方程式解之全集性

（本章第 3 節，（IV-35,36））

設 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \cdots\cdots$ 係（IV-35, 36）方程式之本徵函數

$$\Lambda y+\lambda\rho y=0, \qquad \rho=\text{實數函數}, \tag{IVB-1}$$

（見 Λ 自伴性（IV-37)；邊界條件（IV-38））。玆可證明下述定理:

定理一: 上方程式之本徵值 λ 及本徵函數 Ψ，與下變分問題之極端值及極端函數相同

$$\delta J\equiv\delta\int_a^b y^*(\Lambda y+\lambda\rho y)dx=0, \tag{IVB-2}$$

$$J=0, \tag{IV-B2a}$$

其邊界條件爲

$$\lim_{x\to b}\Phi(x)-\lim_{x\to a}\Phi(x)=0, \tag{IVB-3}$$

$$\Phi(x)\equiv p\left(y^*\frac{d}{dx}\delta y-\delta y\frac{dy^*}{dx}\right)$$

證明:

$$\delta J=\int_a^b[\delta y^*(\Lambda y+\lambda\rho y)+y^*(\Lambda\rho y+\lambda\rho\delta y)]dx=0。$$

山

$$\int_a^b (y^* \Lambda \delta y - \delta y \Lambda^* y^*) dx = \Phi(b) - \Phi(a)$$

及 (IVB-3)，故得

$$\delta J = 2\left[Re \int_a^b \delta y^* (\Lambda y + \lambda \rho y) dx\right] = 0$$

R_e 表示"實數部分"， 故此變分問題 (IVB-2) 之微分方程式乃即係 (IVB-1)。

定理二 設

$$Q[y] \equiv -\int_a^b y^* \Lambda y dx, \quad N[y] \equiv \int_a^b \rho y^* y dx。 \tag{IVB-4}$$

則下變分問題

$$\delta\lambda \equiv \delta\left(\frac{Q}{N}\right) = 0 \tag{IVB-5}$$

之 λ 及解 y 與 (IVB-2) 問題相同。

證: (甲) 首證 (IVB-2) 之解 $y=\phi$ 及 $\lambda_\phi \equiv \frac{Q[\phi]}{N[\phi]}$ 係 (IVB-5) 之解。由 (IVB-2a),

$$J[\phi] = 0 = -Q[\phi] + \lambda_\phi N[\phi]$$

$$\delta J = 0 = -\delta Q + \lambda_\phi \delta N$$

故

$$-\delta Q + \frac{Q[\phi]}{N[\phi]} \delta N = 0$$

或

$$\delta\left(\frac{Q}{N}\right) = -\frac{1}{N[\phi]}(\delta Q - \lambda_\phi \delta N) = \frac{\delta J}{N[\phi]}$$

$$= 0 \qquad \text{(q.e.d)}$$

（乙）次證（IVB-5）之解係（IVB-2）之解。由（IVB-5）

$$\delta\left(\frac{Q}{N}\right)=\frac{1}{N[y]}\left(\delta Q-\frac{Q[y]}{N[y]}\delta N\right)=0$$

$$=\frac{1}{N[y]}(\delta Q-\lambda_y\delta N)=0$$

或

$$0=-\delta Q+\lambda\delta N=\delta J。$$

此乃（IVB-2）式也。

定理三 （IVB-2）或（IVB-5）之解，皆係下變分問題之解:

$$\delta Q\equiv-\delta\int_a^b y^*\Lambda y dx=0 \qquad \text{(IVB-6)}$$

附有條件

$$N\equiv\int_a^b y^*y\rho dx=1,$$

Q之穩定值即（IVB-2）之 λ 值。

此定理之證甚易，將留給讀者爲習題。

定理四: 方程式（IVB-1）之解 $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \cdots$ 構成一全集的條件乃第（IV-49）及（IV-50）二式。

按（IV-48），全集的定義，乃

$$\lim_{n\to\infty}\Delta_n=0。$$

證明: 使

$$t_n\equiv f(x)-\sum_{k=0}^{n}C_k\Psi_k(x), \qquad \text{(IVB-7)}$$

$C_k=(\Psi_k, \rho f)$，見（IV-46a）。

故 $$(t_n,\rho\Psi_i)=\sum_{k=0}^{\infty}C_k^*(\Psi_k,\rho\Psi_i)-\sum_{k=0}^{n}C_k^*(\Psi_k,\rho\Psi_i)$$

$$=0,\quad \text{如 } \Psi_i \text{在} \Psi_0,\Psi_1,\cdots,\Psi_n \text{ 之內。}$$

同理，可得

$$(\rho\Psi_i,t_n)=(t_n,\rho\Psi_i)^*=0,\quad n\geq i$$

由 (IVB-1),

$$(t_n,\Lambda\Psi_i)=-(t_n,\lambda\rho\Psi_i)=-\lambda_i(t_n,\rho\Psi_i)$$

$$=0,\qquad n\geq i \tag{IVB-8}$$

由 (IV-37)，因 Λ 係自件算符，故按邊界條件 (IV-38),

$$\int_a^b t_n^*\Lambda\Psi_i dx-\int_a^b \Psi_i\Lambda^* t_n^* dx=0$$

或 $$(t_n,\Lambda\Psi_i)-(\Lambda t_n,\Psi_i)=0 \tag{IVB-9}$$

玆按 (IV-49) 的條件，如

$$(\Psi_{n+1},\rho\Psi_i)=0,\qquad i=0,1,2,\cdots,n$$

其次一個本徵值 λ_{n+1} 乃

$$-\frac{(\Psi_{n+1},\Lambda\Psi_{n+1})}{(\Psi_{n+1},\rho\Psi_{n+1})}$$

之最低值，由 (IVB-7)，得見 t_n 祇含有 $\Psi_{n+1},\Psi_{n+2},\cdots$。故

$$\lambda_{n+1}\leq-\frac{(t_n,\Lambda t_n)}{(t_n,\rho t_n)}\text{。} \tag{IVB-10}$$

玆按 (IV-50) 條件

$$\lim_{n\to\infty}\lambda_{n+1}=\infty,$$

則非

$$\lim_{n\to\infty}\{-(t_n,\Lambda t_n)\}\doteq\infty \tag{IVB-11}$$

即需

$$\lim_{n\to\infty}(t_n, \rho t_n)=0。 \tag{IVB-12}$$

惟由 (IVB-7),

$$(f, \Lambda f)=(t_n, \Lambda t_n)+\sum_{k=0}^{n}|C_k|^2\lambda_k+\sum_{k=0}^{n}\Big\{c^*_k(\Psi_k, \Lambda t_n)$$

$$+c_k\ (t_n, \Lambda\Psi_k)\Big\}$$

由 (IVB-8) 及 (IVB-9), 即得

$$-(t_n, \Lambda t_n)=-(f, \Lambda f)+\sum_{0}^{n}|c_k|^2\lambda_k$$

$$=-\sum_{k=n1}^{\infty}|c_k|^2\lambda_k$$

此不符 (IV-11) 式, 故 (IV-50)條件務要求 (IVB-12) 式,

$$0=\lim_{n\to\infty}(n, \rho t_n)=(f, \rho f)-\lim_{n\uparrow\infty}\sum_{0}^{n}|c_k|^2\lambda_k$$

$$=\lim_{n\to\infty}\Delta_n, \text{ 按 (IV-47)。} \quad \text{q.e.d.}$$

附錄丙

Legendre 及聯附 Legendre 係數

Legendre 係數 $P_l(x)$之定義，可按下方程式

$$(1-x^2)P_l''-2xP_l'+l(l+1)P_l=0 \tag{IVC-1}$$

或視爲下母函數

$$\phi(x,t)\equiv\frac{1}{\sqrt{1-2xt-t^2}} \tag{IVC-2}$$

展開成 t 的級數中 t^l 項的係數，

$$\phi(x,t)=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(x)t^l \tag{IVC-3}$$

由 $$\frac{\partial\phi}{\partial t}=\frac{x-t}{(1-2xt+t^2)^{3/2}}=\sum_0^{\infty}lP_lt^{l-1}$$

或 $$(1-2xt+t^2)\sum lP_lt^{l-1}=(x-t)\sum P_lt^l,$$

及比較兩方同冪的 t 的係數，卽得

$$(l+1)P_{l+1}-(2l+1)xP_l+lP_l=0 \tag{IVC-4}$$

同法，由

$$\frac{\partial\phi}{\partial x}=\frac{t}{(1-2xt+t^2)^{3/2}}=\sum_0^{\infty}P_l'(x)t^l,$$

卽得

$$P'_{l+1}-2xP'_l+P'_{l-1}-P_l=0$$

由此式及（4）之微分，卽得

$$xP'_l-P'_{l-1}-lP_l=0, \tag{IVC-5}$$

$$P'_{l+1}-xP'_l-(l+1)P_l=0。 \tag{IVC-6}$$

由此二式，即得

$$P'_{l+1}-P'_{l-1}-(2l+1)P_l=0, \tag{IVC-7}$$

$$(1-x^2)P'_l+lxP_l-l\ P_{l-1}=0。 \tag{IVC-8}$$

微分此式並用第（5）式，即得第（1）式。故第（1）式與第（3）式的定義相同。

由第（1）式，甚易得，

$$\int_{-1}^{1}P_m(x)P_n(x)dx=0,\quad m\neq n。 \tag{IVC-9}$$

如 $m=n$，最簡易之法，乃用第（3）及（9）式，得

$$\int_{-1}^{1}\frac{dx}{1+t^2-2tx}=\sum_{l=0}^{\infty}t^{2l}\int_{-1}^{1}P_lP_l\ dx$$

左方積分爲

$$\frac{1}{t}ln\frac{1+t}{1-t}=2\sum_{l=0}^{\infty}\frac{t^{2l}}{2l+1},\quad |t|<1$$

故得（併同（9）式）

$$\int_{-1}^{1}P_m(x)P_n(x)dx=\frac{2}{2m+1}\delta_{mn} \tag{IVC-10}$$

聯附（associated）Legendre 係數 $P_l^m(x)$，可定義爲

$$P_l^m(x)=(-1)^m(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^mP_l}{dx^m} \tag{IVC-11}$$

式爲下方程式之解

$$\left\{(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}-2x\frac{d}{dx}+l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right\}P_l^m(x)=0 \tag{IVC-12}$$

P_l^m 滿足下各關係*

$$(2l+1)xP_l^m=(l-m+1)P_{l+1}{}^m+(l+m)P_{l-1}{}^m,$$

$$(1-x^2)\frac{dP_l^m}{dx^2}=-\sqrt{1-x^2}\,P_l^{m+1}-mxP_l^m,$$

$$=(l+m)P_{l-1}{}^m-lxP_l^m,$$

$$=(l+1)xP_l^m-(l-m+1)P_{l+1}{}^m,$$

(IVC-13)

$$(2l+1)\sqrt{1-x^2}\,P_l^m=P_{l-1}{}^{m+1}-P_{l+1}{}^{m+1},$$

$$=(l-m+1)(l-m+2)P_{l+1}{}^{m-1}$$

$$-(l+m-1)(l+m)P_{l-1}{}^{m-1},$$

$$\sqrt{1-x^2}(P_l^{m+1}+(l-m+1)(l+m)P_l^{m-1})=-2mx\,P_l^m,$$

$$\int_{-1}^{1}P_l^m(x)P_k^m(x)dx=\frac{2}{2l+1}\ \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{l,k}$$

$P_l(x)$（未歸一化的）如下

$$P_l(1)=1,\ \ P_0(x)=1,\ \ P_1(x)=x \qquad \text{(IVC-14)}$$

$$P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1),\ \ P_3(x)=\frac{1}{2}(5x^2-1)x,$$

$$P_4(x)=\frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3),$$

$$P_5(x)=\frac{1}{8}(63x^4-70x^2+15)x$$

$P_l^m(x)$（未歸一化的）如下

$P_0^0=1$ $\qquad\qquad$ $P_3^2=15(1-x^2)x$

$P_1^0=x$ $\qquad\qquad$ $P_3^3=15(1-x^2)^{3/2}$

$$P_1^1=(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \qquad P_4^0=\frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3)$$

$$P_2^0=\frac{1}{2}(3x^2-1) \qquad P_4^1=\frac{5}{2}(1-x^2)^{\frac{1}{2}}(7x^3-3x) \quad (\text{IVC-15})$$

$$P_2^1=3(1-x^2)^{\frac{1}{2}}x \qquad P_4^2=\frac{15}{2}(1-x^2)(7x^2-1)$$

$$P_2^2=3(1-x^2) \qquad P_4^3=105(1-x^2)^{\frac{3}{2}}x$$

$$P_3^0=\frac{1}{2}(5x^3-3x) \qquad P_4^4=105(1-x^2)^2$$

$$P_3^1=\frac{3}{2}(1-x^2)^{\frac{1}{2}}(5x^2-1)$$

其歸一化式，則見正文 (IV-88) 各式。

---

* 見本書第三册電磁學第二章 (II-88a—f; 90) 各式，(II88) 各式中之 P_l^m 與上 (IVC-11) 式之 P_l^m 不同處，在無 (IVC-11) 的 $(-1)^m$ 因子，故 (II-88) 各式中某些項與上 (13) 式中的項有負號之差。

附錄丁

聯附 (associated) Laguerre 式

(見第 5 節)

以 (IV-110) 代入 (IV-109) 方程式，即得 (ρ) 所滿足的方程式

$$\rho\frac{d^2w}{d\rho^2}+[2(l+1)-\rho]\frac{dw}{d\rho}+(n-l-1)w=0 \tag{IVD-1}$$

兹取下所謂 Laguerre 多項式 $L_k(\rho)$，其定義爲下方程式之解

$$\rho\frac{d^2L_k}{d\rho^2}+(1-\rho)\frac{dL_k}{d\rho}+kL_k=0, \tag{IVD-2}$$

或

$$L_k(\rho)=e^{\rho}\frac{d^k}{d\rho^k}(e^{-\rho}\rho^k)。 \tag{IVD-3}$$

兹將 (IVD-2) 式微分 j 次，即得

$$\rho\frac{d^2}{d\rho^2}\left(\frac{d^j}{d\rho^j}L_k\right)+(j+1-\rho)\frac{d}{d\rho}\left(\frac{d^j}{d\rho^j}L^k\right)$$
$$+(k-j)\left(\frac{d^j}{d\rho^j}L_k\right)=0$$

如使　$j=2l+1,$

$$k=n+l,$$

則由(IVD-1)可見 $w(\rho)$ 與$\frac{d^{2l+1}L_{n+l}}{d\rho^{2l+1}}$滿足同一方程式，故

$$w(\rho)=\frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}}L_{n+l}(\rho)。\tag{IVD-4}$$

此式將寫爲下式

$$w(\rho)=L_{n+l}^{2l+1}(\rho),\tag{IVD-5}$$

稱爲聯繫 Laguerre 多項式。

此函數 $L_k^j(\rho)$，可表以下母函數

$$\phi(\rho,t)=(-1)^j\frac{exp\left(-\frac{\rho t}{1-\rho}\right)}{(1-t)^{j+1}}\ t^j\tag{IVD-6}$$

$$=\sum_{k=j}^{\infty}\frac{1}{k!}L_k^j(\rho)t^k\tag{IVD-7}$$

或*

$$L_k^j(\rho)=\sum_{\nu=0}^{k-j}(-1)^{\nu+j}\frac{(k!)^2}{(k-j-\nu)!(j+\nu)!\nu!}\rho^\nu\tag{IVD-8}$$

$$L_0^0(\rho)=1,\quad L_1^0(\rho)=-\rho+1,\quad L_1^1(\rho)=-1$$

$$L_2^0(\rho)=\rho^2-4\rho+2,\quad L_2^1(\rho)=2\rho-4,$$

---

* 在數學文獻中，L_k^j 之定義，常爲下式

$$L_k^j(\rho)=\sum_{\nu=0}^{k}(-1)^\nu\frac{(k+j)!}{(k-\nu)!(j+\nu)!\nu!}\rho^\nu,\quad k\geqq j\tag{IVD-12}$$

$L_k^j(\rho)$與 $L_k^j(\rho)$之關係，乃

$$L_k^j(\rho)=\frac{(-1)^j}{(k+j)!}L_{k+j}^j(\rho)\tag{IVD-13}$$

L_k^j 滿足下推遞關係

$$\rho L_k^j=-(k+1)L_{k+1}^j+(2k+j+1)L_k^j-(k+j)L_{k-1}^j\tag{IVD-14}$$

$$L_2^2(\rho)=2,\quad L_3^0(\rho)=-\rho^3+9\rho^2-18\rho+6,$$

$$L_3^1(\rho)=-3\rho^2+18\rho-18$$

$$L_3^2(\rho)=-6\rho+18,\quad L_3^3(\rho)=-6 \qquad \text{(IVD-9)}$$

$L_k^j(\rho)$滿足下推遞關係

$$L_{k-1}^{j-1}=\frac{1}{k}L_k^j-L_{k-1}^j, \qquad \text{(IVD-10)}$$

$$\rho L_k^j=-\frac{k-j+1}{k+1}L_{k+1}^j+(2k-j+1)L_k^j-k^2L_{k-1}^j$$

(IVD-11)

此 L_k^j，按 (IVD-7)，務有 $k\geq j$ 之關係。

由 (IV-110) 及 (IVD-5)，氫原子之本徵函數乃

$$R_{nl}(\rho)=N_{n,l}\ e^{-\frac{1}{2}\rho}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho),$$

$$\rho=\frac{2Z}{na}r,\quad a=\frac{\hbar^2}{me^2},\ \text{見 (IV-105) 下。}$$

$N_{n,l}$ 乃歸一化係數，其值係由下式定之

$$\int_0^\infty [R_{nl}(\rho)]^2 r^2 dr=1。 \qquad \text{(IVD-15)}$$

此積分之計算，可用 (IVD-6) 母函數及其級數 (IV-7)。

$$\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{\beta+1}\phi(\rho,t)\phi(\rho,s)d\rho$$

$$=\sum_{n,m=\beta}^{\infty}\frac{1}{n!m!}t^n s^m\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{\beta+1}L_n^\beta(\rho)L_m^\beta(\rho)d\rho$$

$$=\frac{(ts)^\beta}{(1-t)^{\beta+1}(1-s)^{\beta+1}}\int_0^\infty \rho^{\beta+1}exp\left[-\left(1+\frac{t}{1-t}+\frac{s}{1-s}\right)\rho\right]d\rho$$

$$=\frac{(\beta+1)!(ts)^{\beta}(1-t)(1-s)}{(1-ts)^{\beta+2}}$$

$$=(\beta+1)!(1-t-s+ts)\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(\beta+k+1)!}{k!(\beta+k)!}(ts)^{\beta+k}$$

(IVD-16)

由右方第一行與第四行 ts 同冪數項之比較，即得

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho}\rho^{\beta+1}L_n^{\beta}(\rho)L_n^{\beta}(\rho)d\rho=\frac{(n!)^2(2n-\beta+1)}{(n-\beta)!}$$

(IVD-17)

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho}\rho^{\beta+1}L_n^{\beta}(\rho)L_{n'}^{\beta}(\rho)d\rho=0 \quad \text{如} \quad n'\neq\begin{cases}n\\ n\pm1\end{cases}$$

(IVD-18)

由 (IV-D-17)，即得歸一化的類氫原子徑波函數*

$$R_{nl}(r)=\left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\left(\frac{2Z}{na}\right)^{3}\right]^{1/2}e^{-\rho/2}\rho^{l}L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

(IVD-19)

$$\rho=\frac{2Z}{na}r,\quad a=\frac{\hbar^2}{me^2},\quad \text{見 (IV-105) 下}$$

* 如取 $Z=1$，並取 a 爲長度單位（故下文之 r 係無因次的），$R_{nl}(r)$ 按下式歸一化

$$\int_0^{\infty}[R_{nl}(r)]^2r^2dr=1,\qquad \text{(IVD-20)}$$

則得

$$R_{1s}=2e^{-r},\quad R_{2s}=\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-r/2}\left(1-\frac{r}{2}\right),$$

$$R_{3s}=\frac{2}{\sqrt{27}}e^{-r/3}\left(1-\frac{2}{3}r+\frac{2}{27}r^2\right),$$

$$R_{4s}=\frac{1}{4}e^{-r/4}\ \left(1-\frac{3}{4}r+\frac{1}{8}r^2-\frac{1}{192}r^3\right),$$

(IVD-21)

$$R_{2p}=\frac{1}{\sqrt{24}}r\,e^{-r/2},\quad R_{3p}=\frac{8}{27\sqrt{6}}r\,e^{-r/3}\left(1-\frac{1}{3}r\right)$$

$$R_{4p}=\frac{1}{16}\sqrt{\frac{5}{3}}r\,e^{-r/4}\left(1-\frac{1}{4}r+\frac{1}{80}r^2\right),$$

$$R_{3d}=\frac{1}{64\sqrt{5}}r^2\,e^{-r/3}$$

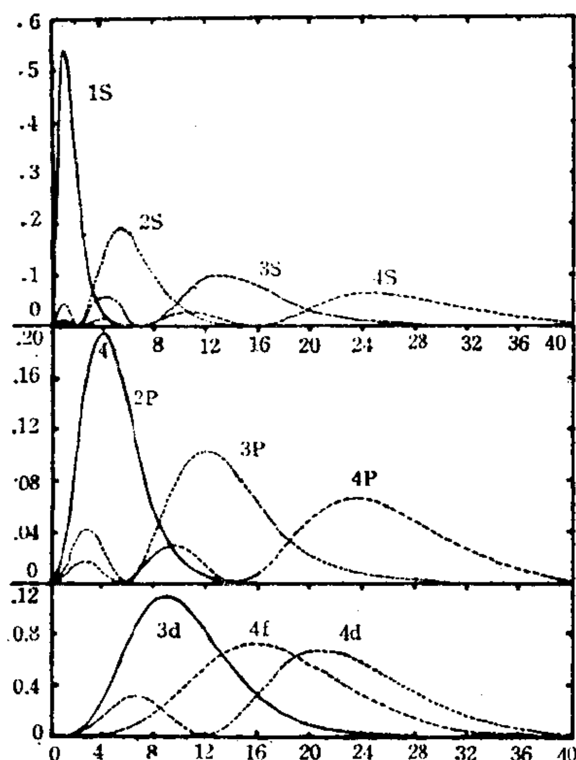
$$R_{4d}=\frac{1}{64\sqrt{5}}r^2\,e^{-r/4}\left(1-\frac{1}{12}r\right),$$

$$R_{4f}=\frac{1}{768\sqrt{35}}\,r^3\,e^{-r/4}$$

下圖係 (21) 式中的$|R_{nl}(r)|^2r^2$。由圖得見此幾率的最大值處的 r_{max}, 約略按 n 的平方遞增 (此略與 Bohr 的舊理論“軌道半徑與 n^2 成正比”同); 具同量子數 n 的態, 則此 r_{max} 隨 l 遞減低而微增大。

圖之直座標爲氫原子 ($Z=1$) 的 $|rR_{nl}(r)|^2$ 值，其歸一條件爲(IVD-20) 式。橫座標爲 r, 其單位爲 Bohr 半徑 $a=\frac{\hbar^2}{me^2}$

(IVD-19)式的R_{nl}, 亦可用所謂簡併超幾何函數 (confluent or degenerate hypergeometric function)表之。此函數的定義爲



$$F(a, b, x)=1+\frac{a}{b.1}x+\frac{a(a+1)}{b(b+1)2!}x^2+\cdots$$

(IVD-22)

按 (IVD-8) 式,

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!(2l+1)!}F(l+1-n, 2l+2, \quad \rho)$$

(IVD-23)

故歸一化的 $R_{nl}(r)$ 可表爲

$$R_{n,l}(r)=\left[\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)![(2l+1)!]^2}\left(\frac{2Z}{na}\right)^3\right]^{1/2}$$

$$\times e^{-\frac{Z}{na}r}\left(\frac{2Z}{na}r\right)^l F(l+1-n, 2l+2, \frac{2Z}{na}r)$$

(IVD-24)

在許多問題的計算中, 所遇到的積分是 (λ 包括複數)

$$\int_0^\infty e^{-\lambda\rho}\rho^{c+d}L_m^c(a\rho)L_n^{c'}(b\rho)d\rho_\circ \qquad \text{(IVD-25)}$$

如 $c\neq c'$，所們可重複的用（IVD-10）推遞式，使此積分變爲下形式的積分之和，

$$J_d\equiv\int_0^\infty e^{-\lambda\rho}\rho^{c+d}L_m^c(a\rho)L_n^c(b\rho)d\rho_\circ \qquad \text{(IVD-26)}$$

此處務須注意者，乃 a 與 b 不相等！此積分之計算，甚不簡單。玆將 J_d，$d=0,1,2$，之結果列出如下

$$\sigma\equiv\frac{\lambda-a}{\lambda},\quad \tau=\frac{\lambda-b}{\lambda}_\circ\quad \mu\equiv\frac{b+a-\lambda}{\lambda},\quad \xi=\frac{\sigma\tau}{\mu} \qquad \text{(IVD-27)}$$

則經繁長之計算，得

$$J_0=\frac{m!n!}{\lambda^{c+1}}\mu^{n-c}\sigma^{m-n}\sum_{s=0}^{n-c}\frac{(m+s)!}{(n-c-s)!(m-n+s)!s!}\xi^s, \qquad \text{(IVD-28)}$$

$$\begin{aligned}J_1=\frac{m!n!}{\lambda^{c+2}}\mu^{n-c}\sigma^{m-n}\Bigg\{&\sum_{s=0}^{n-c}\frac{(m+1+s)!}{(n-c-s)!(m-n+s)!s!}\xi^s\\&+\frac{1}{\mu}\sum_{s=0}^{n-c-1}\frac{(m+s)!}{(n-c-1-s)!(m-n+s)!s!}\xi^s\\&-\frac{1}{\sigma}\sum_{s=0}^{n-c}\frac{(m+s)!}{(n-c-s)!(m-n-1+s)!s!}\xi^s\\&-\frac{\sigma}{\mu}\sum_{s=0}^{n-c-1}\frac{(m+1+s)!}{(n-c-1-s)!(m-n+1+s)!s!}\xi^s\Bigg\}\end{aligned} \qquad \text{(IVD-29)}$$

$$J_2=\frac{m!n!}{\lambda^{c+3}}\mu^{n-c}\sigma^{m-n}\left\{\sum_{s=0}^{n-c}\frac{(m+2+s)!}{(n-c-s)!(m-n+s)!s!}\xi^s\right.$$

$$+\frac{4}{\mu}\sum_{s=0}^{n-c+1}\frac{(m+1+s)!}{(n-c-1-s)!(m-n+s)!s!}\xi^s$$

$$+\frac{1}{\mu^2}\sum_{s=0}^{n-c-1}\frac{(m+s)!}{(n-c-2-s)!(m-n+s)!s!}\xi^s$$

$$-\frac{2}{\sigma}\sum_{s=0}^{n-c}\frac{(m+1+s)!}{(n-c-s)!(m-n-1+s)!s!}\xi^s$$

$$-\frac{2\sigma}{\mu}\sum_{s=0}^{n-c-1}\frac{(m+2+s)!}{(n-c-1-s)!(m-n+1+s)!s!}\xi^s$$

(IVD-30)

上數式中皆為 $m\geq n$。如 $m<n$，則祇需將 m，n 對調，同時將 a，b 互換（即 σ，τ 互換）即可。

上數式中之 λ，包括複數的情形。在某些問題中（散射問題，見下文第七章第 8 節），λ 是複數的，在穩定態的問題，通常

$$\lambda=\frac{a+b}{2} \qquad \text{(IVD-31)}$$

故

$$\sigma=\frac{b-a}{b+a}=-\tau,\quad \mu=1,\quad \xi=-\left(\frac{b-a}{b+a}\right)^2, \qquad \text{(IVD-31a)}$$

(IV-28,29,30) 之結果，見作者 Annual Reports，中央研究院物理研究所，(1972)，The Collisional Broadening of Hydrogen Lines in the Nebulae 文之附錄。G. Elwert, Z. f. Naturforschung 10A, 361 (1955)，一文，以另一法，曾得較上數式遠為繁複的結果。又 H. Kallmann 與 M. Päsler 在 Z. f. Phys. 128, 178(1950)，一文，用 Laplace 變換法，計算 (IVD-

25) 積分，得甚繁複的結果。

氫原子光譜線之强度，乃與電偶之矩陣元素

$$\langle n, l|r|n', l-1\rangle \equiv \int_0^\infty R_{nl}\left(\frac{2Z}{na}r\right) r R_{n'l-1}\left(\frac{2Z}{n'a}\right) r^2 dr$$

(IVD-32)

之平方成正比。此積分之計算甚不易。其結果（見 W. Gordon, Ann. d. Physik 2, 1031, (1929) 文）爲

$$\langle n, l|r|n', l-1\rangle = a\frac{(-1)^{n'-l}}{4(2l-1)!}\left[\frac{(n+l)!(n'+l-1)!}{(n-l-1)!(n'-l)!}\right]^{1/2}$$

$$\times\frac{(4nn')^{l+1}(n-n')^{n+n'-2l-2}}{(n+n')^{n+n'}}$$

$$\times\left\{F\left(-n_r, -n_r'; 2l; -\frac{4nn'}{(n-n')^2}\right)-\right.$$

$$\left.\left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^2 F\left(-n_r-2, -n_r'; 2l; -\frac{4nn'}{(n-n')^2}\right)\right\}$$

(IVD-33)

$$n_r = n-l-1,\quad n'_r = n'-l,\quad a=\frac{h^2}{\mu e^2} = \text{Bohr 半徑}$$

$$F(\alpha, \beta; \gamma; x) = 1+\frac{\alpha\cdot\beta}{\gamma\cdot 1}x+\frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)\,2!}x^2 + \cdots\cdots$$

(IVD-34)

(IVD- 33) 式當 $n=n'$ 時不適用，$\langle n,l|r|n,l-1\rangle$ 必須另行計算，其結果爲

$$\langle n,l|r|n,l-1\rangle = \frac{3}{2Z}a\; n\sqrt{n^2-l^2}$$

(IVD-35)

下列之積分

$$\int_0^{\infty}\left(\frac{r}{a}\right)^k\left[R_{n,l}\left(\frac{2Z}{na}r\right)\right]^2 r^2 dr \tag{IVD-36}$$

之計算，可參閱 H. A. Bethe 與 E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms, Sect. 3。其結果如下

$$k=4, \qquad \frac{n^4}{8Z^4}[63n^4-35n^2(2l^2+2l-3)$$
$$+5l(l+1)(3l^2+3l-10)+12]$$

$$k=3, \qquad \frac{n^3}{8Z^3}[35n^2(n^2-1)-30n^2(l+2)(l-1)$$
$$+3(l+2)(l+1)l(l-1)]$$

$$k=2, \qquad \frac{n^3}{2Z^2}[5n^2+1-3l(l+1)]$$

$$k=1, \qquad \frac{1}{2Z}[3n^2-l(l+1)]$$

$$k=-1, \qquad \frac{Z}{n^2} \tag{IVD-37}$$

$$k=-2 \qquad \frac{Z^2}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)}$$

$$k=-3 \qquad \frac{Z^3}{n^3(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)l}$$

$$k=-4 \qquad \frac{Z^4}{n^5\left(l+\frac{3}{2}\right)(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)l\left(l-\frac{1}{1}\right)}$$

$$\times \frac{1}{2}[3n^2 - l(l+1)]$$

$k=-5, -6$ 見 J. H. Van Vleck, Proc. Roy. Soc A143, 679 (1934)

附錄戊

簡諧振盪方程式

第（18a）方程式可寫作下式

$$\frac{1}{2}\left(\xi^2-\frac{d^2}{d\xi^2}\right)\Psi=\frac{E}{\hbar\omega}\Psi \qquad \text{(IVE-1)}$$

茲定義下算符*

$$b\equiv\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi+\frac{d}{d\xi}\right),\quad b^+=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi-\frac{d}{d\xi}\right)。 \qquad \text{(IVE-2)}$$

故對任意的函數 f，

$$b^+bf=\frac{1}{2}\left(\xi^2-\frac{d^2}{d\xi^2}\right)f-\frac{1}{2}f \qquad \text{(IVE-3)}$$

$$(bb^+-b^+b)f=f,$$

或

$$bb^+-b^+b=1 \qquad \text{(IVE-4)}$$

由（2），即得

$$\int_{-\infty}^{\infty}f\ b\ gd\xi=\int_{-\infty}^{\infty}(b^+f)gd\xi。 \qquad \text{(IVE-5)}$$

任何兩算符 b，b^+，如滿足此關係，則 b^+ 稱爲 b 的伴算符，或 b 爲 b^+ 的伴算符（adjoint operator）。

茲使

---

* b，b^+ 稱爲 Fock 表象。參閱第二章末習題3。

$$\lambda \equiv \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \tag{IVE-6}$$

則 (1), (3) 可寫作下式

$$b^+ b\, \Psi = \lambda\, \Psi \tag{IVE-7}$$

由此,

$$\int \Psi b^+ b \Psi d\xi = \lambda \int \Psi^2 d\xi$$

假設ψ乃已歸一化的。由 (5) 式, 乃得

$$\lambda = \int (b\Psi)^2 d\xi \geq 0 \tag{IVE-8}$$

故除 $b\Psi = 0$ 外,

$$\lambda = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} > 0。 \tag{IVE-8a}$$

由 (7) 及 (4), 可得

$$b(b^+ b\Psi) = \lambda\ b\ \Psi$$

$$(b^+ b + 1) b\Psi = \lambda\ b\ \Psi$$

$$b^+ b (b\Psi) = (\lambda - 1)(b\Psi)。 \tag{IVE-9}$$

以此與 (7) 比, 可見 ($b\Psi$) 係 $b^+ b$ 的本徵函數, 其本徵值爲 $\lambda - 1$。用同法, 可得

$$b^+ b (b^+ \Psi) = (\lambda + 1)(b^+ \Psi)。 \tag{IVE-10}$$

玆取 (9) 式。設繼續施以b算符n次, 則得

$$b^+ b (b^n \Psi) = (\lambda - n)(b^n \Psi)。 \tag{IVE-11}$$

如n足够大, $\lambda - n$ 可成負值。惟此與 (8) 式抵觸。欲免此抵觸, 祇有當 $b\Psi, b^2\Psi, b^3\Psi, \cdots\cdots$ 中有一 Ψ_0, 使

$$b\Psi_0 = 0 \tag{IVE-12}$$

及

$$(\lambda-\nu)=0 \tag{IVE-13}$$

換言之，有一個本徵函數 Ψ_0，其本徵值 λ 爲零。

$$b^+b(\Psi_0)=0 \tag{IVE-14}$$

其他的本徵值則爲（見（10）式）

$$\lambda=1,2,3,\cdots\cdots。 \tag{IVE-15}$$

由（8a），故得

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\cdots\cdots \tag{IVE-16}$$

Ψ^0 函數可由（12）及（2）得之。

$$\frac{d\Psi_0}{d\xi}+\xi\Psi_0=0$$

其解爲

$$\Psi_0=C\ e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$=\frac{1}{\sqrt[4]{\pi}}e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \tag{IVE-17}$$

由（10）式，即得

$$b^+\Psi_n=N\ \Psi_{n+1} \tag{IVE-18}$$

由（4），

$$bb^+\Psi_n=b^+b\Psi_n+\Psi_n$$

$$=n\Psi_n+\Psi_n \tag{IVE-19}$$

故（18）的歸一化式爲

$$N^2\int\Psi_{n+1}\Psi_{n+1}d\xi=N^2\int(b^+\Psi_n)(b^+\Psi_n)d\xi$$

$$=\int(bb^+\Psi_n)\Psi_n d\xi \quad \text{用（5）}$$

$$=n+1 \quad \text{用（19）}$$

$$\therefore \quad b^{+}\Psi_{n}=\sqrt{n+1}\,\Psi_{n+1} \qquad \text{(IVE-20)}$$

由（19），即得

$$b\Psi_{n}=\sqrt{n}\,\Psi_{n-1} \qquad \text{(IVE-21)}$$

由（20），

$$\Psi_{n}=\frac{1}{\sqrt{n!}}(b^{+})^{n}\Psi_{0} \qquad \text{(IVE-22)}$$

由（2）

$$b^{+}f(\xi)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi-\frac{d}{d\xi}\right)f$$

$$=-\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-\frac{1}{2}\xi^{2}}\frac{d}{d\xi}(e^{-\frac{1}{2}\xi^{2}}f)$$

以（17）代入此式之 f，則（22）式成

$$\Psi_{n}(\xi)=\frac{(-1)^{n}}{\sqrt{n!2^{n}\sqrt{\pi}}}e^{\frac{1}{2}\xi^{2}}\frac{d^{n}}{d\xi^{n}}(e^{-\xi^{2}}) \qquad \text{(IVE-23)}$$

按附錄甲（IVA-3）式 Hermite 多項式 $H_{n}(\xi)$ 的定義

$$H_{n}(\xi)=(-1)^{n}e^{\xi^{2}}\frac{d^{n}}{d\xi^{n}}(e^{-\xi^{2}}),$$

故

$$\Psi_{n}(\xi)=\frac{1}{\sqrt{n!2^{n}\sqrt{\pi}}}e^{-\frac{1}{2}\xi^{2}}H_{n}(\xi) \qquad \text{(IVE-24)}$$

此式與（IV-35）相同。

用 b，b^{+} 算符，可簡化若干計算。例如下矩陣元素

$$\langle m|\xi|n\rangle=\int\Psi_{m}\xi\Psi_{n}d\xi。$$

由（2），可得

$$\xi=\frac{1}{\sqrt{2}}(b+b^{+})$$

由 (20) 及 (21)，

$$\xi\Psi_{n}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{n}\,\Psi_{n-1}+\sqrt{n+1}\;\Psi_{n+1})$$

故即得

$$\langle n-1|\xi|n\rangle=\sqrt{\frac{n}{2}}$$

$$\langle n+1|\xi|n\rangle=\sqrt{\frac{n+1}{2}}$$

此與 (IVA-8) 相同。

習題

1. 證明：如動量的算符爲 p_x，則座標 x 的算符爲

$$x \longrightarrow -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x}$$

（註：第II(1) 節）

2. 求二維空間的"氫原子"的本徵值及本徵函數。

3. 求 Schrödinger 方程式

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t}+H\Psi=0$$

及 $$(H-E)\Psi=0$$

的動量表象形式，尤其爲圓心對稱力場的情形。

4. 試述一維簡諧振盪的零點能 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 與測不準原理

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

之關係。

5. 證明 Pauli 定理：如 H 係 Hamiltonion，別無 Hermitian 算符 T 存在，可滿足下對易關係

$$HT-TH=-i\hbar$$

者。

（註：見（IV-26）式下的註）

6. 證明（IV-143）之連續譜函數歸一定義

$$\lim_{\epsilon\to 0}\left[\frac{1}{2\epsilon}\int_0^{\infty} dx\rho(x)\left|\int_{\lambda-\epsilon}^{\lambda+\epsilon}\Psi(x,\lambda')d\lambda'\right|^2\right]=1$$

與下形式之定義相同:

$$\int_0^{\infty} dx\rho(x)\Psi(x,\lambda)\int_{\lambda-\epsilon}^{\lambda+\epsilon}\Psi(x,\lambda')d\lambda'=1。$$

註: 試 $\Psi(x,\lambda)=\cos(\lambda x)$。

7. 由 (III-33) 式, 證下守恒定理

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+div\boldsymbol{J}=0,$$

$$\rho=(\nabla\Psi)^*\cdot(\nabla\Psi)+\frac{2m}{\hbar^2}V\Psi^*\Psi$$

$$\boldsymbol{J}=-\left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\nabla\Psi+\frac{\partial\Psi}{\partial t}\nabla\Psi^*\right)$$

試解上守恒定理的意義 (提示: 乘上式以 $\hbar^2/2m$)。

如 V = 常數, 證上守恒式可寫成下式:

$$\frac{\partial u}{\partial t}+div(u\boldsymbol{v}_g)=0$$

$\boldsymbol{v}_g$ 為 Ψ 波之群速度,

$$u=\frac{1}{2}m\Psi^*\Psi v^2{}_g+V\Psi^*\Psi。$$

8. 波包, 測不準原理

取 (IV-40) 的一維式

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dkA(k)e^{i(kx-\omega t)}$$

設

$$A(k)=a\ exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{4s^2}\right),\quad a=\text{常數},$$

$$\omega=\omega(k),\quad v_g=\frac{\partial\omega}{\partial k},$$

$\Psi(x,t)$ 乃一波包。以上 $A\hbar$ 代入Ψ式，證明積分後（短時間 t）

$$\Psi(x,t)=s\sqrt{2}\ a\ e^{i(k_0x-w0t)}exp(-(x-v_gt)^2s^2)。$$

上乃係古典物理，與量子力學無關的。如玆作 de Broglie 假定

$$p=\frac{h}{\lambda}=\hbar k,$$

證明 $|A(p)|^2$ 的"寬"與 $|\Psi(x,t)|^2$ 的寬，有"測不準"

$\Delta p\Delta x\simeq\frac{\hbar}{2}$的關係。

9. 一波包的"重心"定義爲

$$x=\int x\Psi^*\Psi dx\Big/\int\Psi^*\Psi dx。$$

證明在無外力場時，

$$\dot{x}=\frac{\int jdx}{\int\Psi^*\Psi dx}\equiv v,\quad j=\frac{\hbar}{2mi}(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*)。$$

又證明此速度係波包的各群速度$\frac{d\omega}{dk}$ 的平均值

$$v=\frac{\int\frac{dw}{dk}|A(k)|^2dk}{\int|A(k)|^2dk},$$

$A(k)$係前第8題中的 $A(k)$。

（提示：用（IV-42）式 Plancherel 定理）

10. 由第一章 (I-63),

$$\dot{x}=\frac{\partial H}{\partial p}, \qquad \dot{p}=-\frac{\partial H}{\partial x}$$

設

$$H=\frac{1}{2m}p^2+V(x)$$

使

$$\bar{Q}\equiv(\Psi, Q\Psi)\equiv\int\Psi^* Q\Psi dx。$$

證明

$$m\ddot{\bar{x}}=-\overline{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)}$$

此稱為 Ehrenfest 定理。

又證

$$2\overline{E_{kin}} \equiv \frac{1}{m}\overline{p^2}= \overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}$$

此乃古典 virial 定理的量子力學的相應式。(注意: 此處的平均, 與古典力學的平均, 不同意義, 參閱本書第五冊熱力學, 氣體運動論與統計力學, 第七章第 4 節 。)

11. 討論 (申述) (a) Coulomb 場, (b) 簡諧振盪情形下的 Virial 定理

$$2E_{kin}=\overline{\boldsymbol{r}\cdot\nabla V}。$$

12. 使

$$a_z=\frac{z}{r}=\cos\theta, \ a_{\pm}= \frac{x\pm iy}{r} = \sin\theta e^{\pm i\varphi}。$$

證下列各關係

$$M_+a_+ - a_+M_+ = 0,$$

$$M_-a_- - a_-M_- = 0,$$

$$M_+a_- - a_-M_+ = -(M_-a_+ - a_+M_-)$$

$$= 2a_z$$

及

$$a_-Y_{l,l} = -\sqrt{\frac{2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,l-1}$$

$$+\sqrt{\frac{2l}{2l+1}}Y_{l-1,l-1}$$

$$a_-Y_{l,m} = -\sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m-1}$$

$$+\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l+1,m-1},$$

$$a_+Y_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m+1}$$

$$-\sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m+1}$$

$$a_zY_{l,m} = -\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m}$$

$$-\sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m}$$

這些結果與第 4 節 (IV-99a, b, c) 結果相同。

13. 試用下法計算附錄丁 (IVD-36) 的積分

$$\int_0^\infty \left(\frac{r}{a}\right)^k \left[R_{nl}\left(\frac{2Z}{na}r\right)\right]^2 r^2 dr:$$

(1) $k=-1$, 用第11題之 Virial 定理

(2) $k=-2$, 由 (IV-96) 式, 寫作下形式

$$(H-E)\Psi_{n,l}=0,\quad \Psi_{n,l}=rR_{n,l},$$

$$H=-\frac{d^2}{dr^2}-\frac{2Z}{r}+\frac{l(l+1)}{r^2},\quad E=-\frac{Z^2}{(n_r+l+1)^2},$$

視H, E及$\Psi_{n,l}$爲l的連續函數, 微分上方程式。

(3) $k=-3$, 將上$\Psi_{n,l}$方程式對r作微分。

14. 以球極座標 r,θ,φ 表 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$時, 求

$$p_r=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial r}$$

的伴算符 p_r^+, 將 ∇^2 的 r 部分

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r$$

以 p_r 及 p_r^+ 表出, 顯示其自伴性 (Hermitian)。

15. 在氫原子的波函波

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi),$$

證明 $l=n-1$ 態電子距核的r平均値$\bar{r}$等於 Bohr 理論 $n,l=n-1$軌道的半徑。

證明此 $n,l=n-1$ 態的平方差

$$(\Delta r)^2=\overline{(r-\bar{r})^2}=\overline{r^2}-\bar{r}^2$$

爲同n各l態中的最小値。

第五章

量子力學的結構

在前數章，我們約略沿量子力學發展的過程，叙述矩陣力學和波動力學的基本概念和對若干物理系統的應用。本章將從一個較一般的觀點，把矩陣和波動力學，表成一個廣義的理論，使矩陣和波動力學成爲這理論的兩個特殊形式。這廣義的理論，將稱爲量子力學，我們將試着建立一個公理式的量子力學，應求這部理論的物理及哲學基礎。

1. 量子力學的基礎——引言及提要

(1) Einstein-de Broglie 關係——互補原理

早在1905年，愛恩斯坦創立電磁波的量子（光子）性論，光子的能E及動量p，和波的頻率ν及波長λ，有下列關係

$$E=h\nu, \qquad p=\frac{h}{\lambda} \tag{V-1}$$

此兩個新穎難解的關係，旋得實驗（如光電現象，Compton 效應等）的支持。

1923年 Louis de Broglie 創"物質波"的理論，謂一個能爲E，動量爲p的質點，有波動的性質，其頻率ν及波長λ爲

$$\nu=\frac{E}{h},\qquad \lambda=\frac{h}{p}\qquad\text{(V-2)}$$

此二更新頴難解的關係，旋得實驗（如電子的繞散）的證明。(1)，(2) 兩組關係，將來源和性質都不同的觀念（如粒子與波動，能及動量與頻率及波長）連繫起來，在古典物理上是不可瞭解的。我們稱之爲 Einstein-de Broglie 關係。此二關係，引致另一新頴的結果——稱曰“測不準原則” (Indeterminacy principle, 或 uncertainty principle)——，和物理學一個新的哲學觀點，同時爲物理學引致一個（古典物理所未曾有的）新的數學形式。

所謂新的哲學觀點，是如何的去看 (1) 及 (2) 的“顯是無意義的”關係：一個“粒子”同時亦是“波”，或“波”亦同時是“粒子”的二重性。Bohr（和 Heisenberg）的看法是以爲 (1)，(2) 關係的來源，是出於我們的“粒子”和“波”的觀念的本身的限制；我們由日常（或稱曰“巨觀的”）經驗，建立“粒子”和“波”的觀念，如將這樣形成的概念用於原子的範圍，則我們沒有邏輯上的理由可必其適宜。(1)，(2) 關係的“顯然的無古典物理的意義”，正是指示“粒子”，“波”觀念的不適用於原子區域的現象！這個觀點，是 Bohr（和所謂 Copenhagen 派）所堅持的。按 Bohr 氏，我們不應視“粒子”和“波”爲兩個互爲排斥的觀念，而應視爲互相補充的觀念，意即謂兩個觀念都是需要的，有時需用其一，有時其他，Bohr 稱這個看法爲“互補原理” (complementarity principle)。第 (1)，(2) 關係稱爲“互補關係”。

隨着這樣的觀點而來的，便是下一個問題：取一個我們認爲是“粒子”的電子。何時應視之爲“粒子”，又何時應視之爲“波”

呢？這又是一個哲學問題。Bohr, Heisenberg 採下述的看法：一個電子的究以"粒子"狀態出現，抑或以"波"出現，則全視我們作何觀察度量而定。如我們的觀察，是量它的能及動量，則量得粒子的性質如能與動量；如我們的觀察，是量它的波長（如 Davisson-Germer 或 Thomson 的繞射實驗），則量得波的性質。Bohr 等更進而堅持下點：一個電子，祇當我們去量他的某一性質（如動量，波長等）時，該性質才有意義；如不去量 Q，而去討論 Q，是無意義的。* Bohr 派對量子力學的哲學態度，是可以建立一個邏輯上完整的系統的。但亦有不能接受這樣觀點的物理學家，最著名者，即是愛恩斯坦。

(2) 測不準原理

由 Einstein-de Broglie 關係 (1) 及 (2)，Heisenberg 早在1927年獲得"測不準關係"

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{V-3}$$

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \tag{V-4}$$

詳見第四章第 2 節 (2)。在此擬著重者，係下數點：

(i) 此"測不準關係"的意義，按上第 (1) 節 Bohr 派的觀點，乃係謂由於互補關係 (1) 及 (2)，不可能的給予兩個共軛變數（如 x 與 p_x）以無限度準確程度的古典意義。換言之，(3), (4) 兩關係，較謂兩個共軛變數不能同時量到無限準確，更為深

---

* 這但觀點的極端，是以為整個世界或宇宙，皆祇於我們的思想，觀察，接觸知覺中存在。我們不討論這個哲學的問題。

入；(3)，(4) 是說由於 (1)，(2) 關係對 x，p_x 概念本身的限制，根本不可能以無限準確程度作 x，p_x 的古典性的概念的定義也。

(ii) 由於 (3)，(4) 兩關係的準確限度爲 $\hbar$，顯然這測不準是量子的現象，爲古典物理領域之外的。自然，這 $\hbar$ 的來源，正是 (1)，(2) 互補關係也。

(iii) 由互補關係 (1)，(2) 導出測不準關係 (3)，(4)，可經許多的途徑：

(a) Heisenberg 的假想的實驗，如第四章第 2 節 (2)，

(b) 由 (1)，(2) 導致 p_x，x 的對易關係

$$p_x x - x p_x = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}x - x\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i} \qquad \text{(V-5)}$$

再由此導致 (3)。見第四章第 1 節乃第 2 節 (2) 末。

(3) 機率的觀念

古典物理中的氣體運動論及統計力學，皆用機率的觀念。最熟知的例子，係*

(i) 分布函數，如 Maxwell 的分子速度分布，

(ii) Boltzmann 的分子在相空間的分布函數 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$，

(iii) Boltzmann 的熱力學第二定律的機率性解釋，等．在古典物理中，機率觀念的引入，乃係因一個通常所處理的氣體，分子的數甚大，吾人事實上不願知每個分子的運動態而祇想知若干“巨

* 參閱本書第五册熱力學，氣體運動論與統計力學的第二．第三部各章，尤其該書末第廿一章。

觀”的性質，而這些巨觀的性質，皆係由各分布函數得來的平均值。總言之，在古典物理中，因爲犧牲或放棄了準確的確定的微觀運動態的知識，而採用巨觀的描述，才引入機率的概念（即分布函數）。我們爲實際上的方便而作了這選擇，而非基本原則上必需用機率的方法的。古典物理在基本上原則上，是確定的 (deterministic)，遵守因果律的 (causal)。

量子力學則不然。上第 (2) 節已見有測不準關係 (3)，和這原理對兩個共軛變數如 x，p_x 的同時定義的準確度的限制。這個限制 (3)，不是來自許多個度量結果的統計性的參差，而係指單一個系統的度量而言。這是一個內在性，基本性的限制，和在古典物理中，標準差可藉極大數目的度量而減小不同。

由於這個測不準關係 (3) 的基本性，內在性，量子力學需要引入的機率性，亦須爲基本性的，內在性的，和古典物理所引用的機率性質不同，否則便會和測不準關係 (3) 抵觸。例如以一個氫原子言，電子的態函數 $\Psi(\mathbf{r})$ 的意義如下：如原子的能態已知爲 $\Psi_n(r)$，則

$$|\Psi_n(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} \qquad \text{(V-6)}$$

係該電子在 $\boldsymbol{r}$ 與 $\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}$ 間的機率。換言之，如我們已確知原子的能 E_n，則對電子的座標 r，祇有 (6) 式的機率分布的知識，而永不能知確定的位置 $\boldsymbol{r}$。

更舉一例以闡明此點。第四章第 3 節述簡諧振盪。由於 Einstein-de Broglie 關係 (1)，(2)，我們得 $p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ 及對

易關係 (5)。由此得 Schrödinger 方程式 (IV-52)，其本徵值 (IV-61) 式的 $E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\omega$，及本徵函數$\Psi_n(x)$，(IV-70) 式。$\Psi_n$ 的解釋，乃謂當我們知振盪的能，確係 E_n 時，我們祇知其座標x，係 $|\Psi_n(x)|^2$ 的分布 (幾率) 函數，而不知其確值。即在最低的態 $n=0$，x 仍是按 $|\Psi_0(x)|^2$ 以 Gaussian 分布於由$-\infty$至$+\infty$各值，而非靜止於 $x=0$ 點。

上述有幾率解釋的 Ψ，爲了不與測不準原理 (3) 抵觸，祇可以係座標 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$ 或動量 $\boldsymbol{P}(p_x,p_y,p_z)$ 的函數，而不可同時係$\boldsymbol{r}$與$\boldsymbol{P}$的函數。

上數節 (1)，(2)，(3) 約略的指出由於 Einstein-de Broglie 關係 (1)，(2) 所引致的考慮，爲建立量子力學的基礎。第一章及第二章曾述 Heisenberg，Born 等創立的矩陣力學，引入以矩陣表物理量的概念，並對易關係 (5) 的矩陣形式·第三，四章曾述 de Broglie，Schrödinger 創立的波動力學，並在該理論中很自然的有對易關係 (5) 的出現，證明矩陣力學和波動力學在數學上的相同性。第四章又述 Heisenberg 由 Einstein-de Broglie 關係獲得測不準原理 (3)。Ψ 的幾率解釋，則由 Born 提出 (見下文第六章第 3 節)。至此，量子力學的數學結構及物理意義，皆已建立。*

前數章，曾略循矩陣力學及波動力學的歷史上發展觀點，作

---

* 關於量子力學的基礎 (如幾率觀念的基本內在性問題)，愛恩斯坦持極不同的哲學態度。愛恩斯坦的觀點，將於本章末節略述之。

分別的且微有重複的叙述。惟早在1926年起，Dirac 氏即展開一較矩陣及波動力學爲廣義的，較形式化的理論系統。本章下文將總納前數章的物理基礎及數學結構，以公理式 (axiomatic)，或稱假定式 (postulational)，建立一個量子力學系統。

2. 量子力學的結構——基本假定

量子力學，可建立於數個基本假定上。大體上，這些基本假定，可分屬兩大項，一項可稱爲"互補原理的基本假定" (com-plementarity postalates)，包涵 Einstein de Broglie 關係和其結果的含義；一項可稱爲"幾率的假定" (probabitity postulates)，引入基本內在性的幾率觀念。幾率的假定，係與互補原理的假定獨立（不衝突）的；兩項的假定，構成一完整的量子力學系統。

我們宜著重的，是量子力學的假定的性質；他們在下文中雖以基本假定 (postulates) 出現，但其本身係由許多經驗（如 Einstein-de Broglie 關係）歸納及推廣而來；量子力學發展的過程，並非先由純智慧創立這些假定而來的。

甲. 互補原理的基本假定

I 一個物理系統的態 (state)，以一無限維次的線性空間的一個向量的線向表之。

此無限維次的線性空間 (a linear space of infinitely many dimensions)，稱爲 Hilbert 空間。

所謂“線向”，乃示與“矢向”之別。一個線向有兩個矢向。譬如一條南北線，有南向和北向兩個矢向。在量子力學中，一個線向的兩個矢向，祇是一個相因子 (phase factor) e^{ix} 之別，我們假定他們是表同一個“態”的。又同一個線向，乘以任何常數，皆表同一個態。這是定義，不是推論。在申述量子力學的“態”的意義前，我們將先申述 Hilbert 空間的向量和表象的觀念。

在通常的三維空間，我們可以有無限數的選擇，取三個方向爲一垂直座標系。在古典動力學的剛體問題，我們可以取剛體的三個慣性矩的主軸座標軸 $(X, Y, Z$—軸)。設 $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z}$ 係沿座標軸的單位向量。任何一向量 $\boldsymbol{F}$ 在此座標系的分量係，

$$F_x=(\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{F}),\qquad F_y=(\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{F}),\qquad F_z=(\boldsymbol{z}\cdot\boldsymbol{F})\qquad\text{(IV-7)}$$

F_x, F_y, F_z 可視爲 F 向量的“座標”。

如我們由 (X, Y, Z) 座標系變換至另一 (X', Y', Z') 座標系，按變換方程式爲熟知的轉動變換式

$$(X', Y', Z') = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \qquad\text{(V-8)}$$

$$\sum\alpha^{ik}\alpha^{jk}=\delta_{ij},\qquad\text{(V-8a)}$$

則 $\boldsymbol{F}$ 向量的座標乃爲

$$F_{x'}=(\boldsymbol{x}'\cdot\boldsymbol{F}),\qquad F_{y'}=(\boldsymbol{y}'\cdot\boldsymbol{F}),\qquad F_{z'}=(\boldsymbol{z}'\cdot\boldsymbol{F})\qquad\text{(V-9)}$$

(6) 與 (7) 座標間的關係，乃 (7) 式的旋轉 α_{ij}。

現我們將對 Hilbert 空間，作些和通常空間相似的性質的伸

廣及定義。

如引用 Dirac 的符號，以$|>$（讀 ket，係 bracket 字的後半截）表一個向量。兩個向量之和乃

$$c_1|1>+c_2|2>, \qquad \text{(V-10)}$$

c_1，c_2 乃常數。第（10）式提示向量的重疊關係。這是第 I 基本假定引用Hilbert 空間的向量的原因。

"線性獨立"的定義乃謂：如$|1>$，$|2>,\cdots|n>$ 向量間，無常數 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 的存在，使

$$\sum_k^n c_k|k>=0, \qquad \text{(V-11)}$$

則這些向量謂爲線性獨立的。$\sum_k$ 之和，包括對連續 k 的積分 $\int dk$。

"全集性"的定義如下（見第四章第 3 節定理三）：如在此空間中的任何一向量 F 皆可表以

$$|F>=\sum_k c_k|k>, \quad \sum_k \text{包括} \int dk, \qquad \text{(V-12)}$$

則此集$|k>$謂爲一全集。

"向量的乘積"，設$|k>$爲一個 Hilbert 空間Γ的向量。我們定義另外一個與Γ相應的空間 Γ'，在 Γ' 的向量表以$<|$，（讀 bra，係 bracket 字的左方之半）。在Γ的 $|k>$，與在 Γ' 的$<k|$的關係，互稱爲"共軛虛向量"（Dirac 名之爲 conjugate imaginary，以與conjugate complex $x+iy$，$x-iy$ 二者有別）。如α爲一複數，$\alpha|k>$ ket 的 bra，定義爲$\alpha^*<k|$。一個 ket乃在Γ，

bra 乃在 Γ'。Γ, Γ' 乃不同的空間，故 $|k> + <j|$ 是無意義的。但兩個 ket $|k>$，$|j>$的乘積可定義爲$|k>$和相應於$|j>$的 bra $<j|$的“內乘積”

$$\langle j|k\rangle = \text{一個數} \qquad (V\text{-}13)$$

我們更定義這內乘積的性質;

$$\langle k|j\rangle = \langle j|k\rangle^* \qquad (V\text{-}14)$$

故

$$\langle k|k\rangle = \text{實數}。 \qquad (V\text{-}15)$$

此處及下文中之 $*$，代表取共軛複數（由 $x+iy$ 至 $x-iy$）。故 $\alpha|k>$，α 爲一複數，與其 bra 的內乘積爲

$$\alpha^*\alpha\langle k|k\rangle = \text{實數}, \qquad (V\text{-}15a)$$

由此，我們定義歸一化的 ket $|k>$爲滿足下式的 ket

$$\langle k|k\rangle = 1 \qquad (V\text{-}15b)$$

正交歸一的全集 ket

設 $|k>$，k=整數或（及）連續數值，係歸一如（15b），有全集性如（12），且各$|k>$間的內乘積（13）皆爲零，

$$\langle j|k\rangle = \delta_{jk} \text{（或 } \delta(j-k)\text{）} \qquad (V\text{-}16)$$

（$\delta(j-k)$爲 Dirac δ 函數，當 j, k 係連續值時用之），則此集的$|k>$稱爲一正交歸一的全集(a complete set of orthonormal kets)。

如$|k>$爲一正交歸一全集，$|F>$爲一任意 ket，按（12）及（17），即得

$$c_k = \langle k|F\rangle \qquad (V\text{-}17)$$

由 (9) 式的伸引，我們可稱$\langle k|F\rangle$ (一個數值) 爲$|F>$的"座標"——在基本單位向量爲 $|k>$的座標系中的分向量。按 Dirac, $\langle k|F\rangle$ 亦稱爲 $|F\rangle$在 "$|k>$表象" 中的"表" (representative)。

基本向量 (basic kets)

任何的一個全集的正交歸一 kets, 都可視爲一全集的基本 kets. 在 Hilbert 空間，有無限數的基本 ket 集的選擇。由一集的基本 kets, 可變換至另一集的基本 kets, 略如三維空間由一垂直座標系以旋轉 (8) 變換至另一垂直座標系。

爲方便計，我們可以取一個 Hermitian 算符 (operator) 的本徵向量爲一全集的基本 ket。設Q係 Hilbert 空間的算符；施Q於一個 ket $|k>$的結果，是將$|k>$變成另一 ket $|a>$。

$$Q|k>=|a> \tag{V-18}$$

$$(\langle j|Q)|k\rangle=\langle j|(Q|k\rangle) \tag{V-19}$$

如 $Q|k>$係一常數 q_k 乘 $|k>$,

$$Q|q_k>=q_k|q_k>, \tag{V-20}$$

q_k 稱爲Q的本徵値，$|q_k>$稱爲Q的本徵向量 (本徵値爲 q_k 時的ket)。如Q係 Hermitian 的，則他的本徵 ket 構成一全集。* 在許多問題中，能量據特殊重要的地位，故我們很自然的以 Hamiltonian H 的本徵 ket 爲基本 ket, 我們採用下述的符號：如H的本徵値爲$E_1, E_2, E_3, \cdots, E_n$我們以 $|E_1>$, $|E_2>$, $\cdots$,

---

* Hermitian 算符的定義，見下文 (24)—(29) 式。在第一章矩陣代數中，我們曾述一個 Hermitian 矩陣的本徵値及本徵向量，見 (I-38, 38a) 式。在 Sturm-Liouville 問題，一個自伴 (或 Hermitian) 算符的本徵函數構成一全集，見第四章附錄乙，定理四。

$|E_n>$…表H的本徵向量。

惟我們當然可取座標Q的本徵向量 $|q_1>$, $|q_2>$, …爲基本向量。這些 kets $|q_k>$有他們的 bras $<q_k|$。ket $|E_n>$在座標Q的表象中的"表", 按 (17) 式, 乃係下列 (無限數的, 且連續的)

$$\langle q_j|E_n\rangle$$

下文我們將見這系列的$\langle q_k|E_n\rangle$, 即係 Schrödinger 理論中的波函數 $\Psi_{En}(q)$

$$\langle q_k|E_n\rangle \longleftrightarrow \Psi_n(q), \qquad \text{(V-21)}$$

$$\langle E_n|q_k\rangle\langle q_k|E_n\rangle \overset{(14)}{=} |\langle q_k|E_k\rangle|^2 \longleftrightarrow |\Psi_n(q)|^2 \qquad \text{(V-21a)}$$

由於第三章第3 (2) 節 $|\Psi|^2$ 的解釋, 故祇$|\langle q_k|E_n\rangle|^2$是有物理意義 (而非$\langle q_k|E_n\rangle$)。

量子力學的次一個基本假定乃如下。惟在引入第二基本假定前, 我們將更指出"態"在量子力學中的意義。

態 (state) 一個名詞, 有許多不同的意義, 如

(a) 在古典動力學中, 一個系統的態, 可以其廣義的座標及其共軛動量(q_1, …q_n, p_1, p_n)定義之。(這些是微觀變數)。

(b) 在熱力學中, 一個 (均勻的系統), 如氣體, 他的態是以 p, V, T三個變數之二定的, 或是以熱力學態函數如自由能,

---

* "一個物理量, 如H, 的本徵值 E_n, 本徵向量 $|E_n>$"一語的意義, 將候於下文引入第二基本假定後闡明之, 惟讀者可暫以矩陣力學的 (IV-2) 式及波動力學的 (IV-4) 式爲例。

* 如 $|E_n>$有一個任意相因子 $e^{i\alpha}|E_n>$, α=實數, 則$|\langle q_k|E_n\rangle|^2$之值與$\alpha$無關。見本節甲 I 首段。

熵等。這是巨觀的熱力平衡態。

(c) 在氣體運動論，一個系統是以分布函數定義的。(這是微觀而引入了幾率觀念的態函數。)

(d) 在量子力學中，"態"是一個抽象的觀念。在 Bohr 的原子理論，穩定態雖是由量子化條件引入的量子數而定的，但"態"仍是指有一定能量的態。在量子力學的態，便較抽象且廣義了。能量可定"穩定態"，但座標，動量，角動量，任何物理量皆可以定一個系統的態——不同性質的態。在 Schrödinger 的理論中，能量的態，係 Schrödinger (不含時的) 方程式的本徵函數。這函數係座標的函數；每一能值 E_n，態是表以一函數 $\Psi_{E_n}(q)$。但同此能值E_n，該系統的態，亦可表以一個動量 p 的函數$\phi_{E_n}(p)$。$\Psi_{E_n}(q)$和 $\phi_{E_n}(p)$係能 (Hamiltonian H) 的態的兩個表象中的表 (representative)。量子力學不容許同時有座標和動量 (共軛變數 x, p_x 等) 的函數。這是由於測不準原理的限制，而此原理是來自愛恩斯坦 —de Broglie 關係 (1), (2) 所謂互補關係。

在較一般化的量子力學形式，一個物理系統的態，是以 Hilbert 空間的向量表示的。態的改變，表以 ket 的改變。導致 ket 的改變者，是算符 (或運作子， operator)*。故乃有量子力學第二基本假定的引入。

---

* 以算符 (operator) 表物理量，或可謂始自 Heaviside 氏 (1893)。在量子力學 (矩陣力學) 中，引入算符觀念及方法，係始自 M. Born 與 N. Wiener (1926 年一月，Zeits. f. physik **36**, 174。Born 被麻省理工學院邀訪與數家學 Wiener 合作的結果)。

II 凡物理量（可觀察的物理量），皆以線性的 hermitian 算符表之。此算符運作於態向量，使一向量變換為另一向量。座標 Q 與其共軛動量P遵守下關係

$$PQ-QP=\frac{\hbar}{i} \qquad (V\text{-}22)$$

(1) 線性算符的定義，乃

$$Q(c_1|a>+c_2|b>)=c_1Q|a\rangle+c_2Q|b\rangle, \qquad (V\text{-}23)$$

c_1，c_2 係常數（複數或實數）。

(2) Hermitian 算符

先定義一個Q的伴算符 Q^+。設$|a>$爲一 ket，其共軛 bra，按 (15) 式下定義，爲$<a|$。如 $<a|Q^+$ 定義爲 $Q|a>$ 的共軛 bra，則 Q^+稱爲Q的 adjoint（伴算符）。

按 (14) 式，　$\langle c|b\rangle=\langle b|c\rangle^*$

茲使$<c|=<a|Q^+$，$Q|a>=|c>$。　(V-24a)

則

$$\langle a|Q^+|b\rangle=\langle b|Q|a\rangle^*。 \qquad (V\text{-}24)$$

茲代Q以 Q^+，代 Q^+以 $Q^{++}(=(Q^+)^+)$。則 (24) 式成

$$\langle a|Q^{++}|b\rangle=\langle b|Q^+|a\rangle^*$$

或取其複數，

$$\langle a|Q^{++}|b\rangle^*=\langle b|Q^+|a\rangle \qquad (IV\text{-}25)$$

如在 (24) 式中將 a，b 互易，則

$$\langle b|Q^+|a\rangle=\langle a|Q|b\rangle^* \qquad (IV\text{-}26)$$

由 (25)，(26)，得見

$$\langle a|(Q^{++}-Q)|b\rangle^{*}=0$$

因$\langle a|$，$|b\rangle$係任意的，故

$$Q^{++}=Q。\qquad\text{(V-27)}$$

定理：一個線性算符Q的伴算符Q^{+}的伴算符$(Q^{+})^{+}$，即Q本身。

如 Q^{+} 等於Q

$$Q^{+}=Q,\qquad\text{(V-28)}$$

則Q稱爲自伴 (self-adjoint) 或 Hermitian 算符。

定理：如Q係 Hermitian 算符，則

$$\langle a|Q|b\rangle^{*}=\langle b|Q|a\rangle。\qquad\text{(V-29)}$$

定理：

$$(PQ)^{+}=Q^{+}P^{+}\qquad\text{(V-30)}$$

(3) **對易關係**：一般言之，

$$PQ-QP\neq 0。\qquad\text{(V-31)}$$

此不對易性引致下述的結果。設

$$P|p_k\rangle=p_k|p_k\rangle,\qquad Q|q_k\rangle=q_k|q_k\rangle\qquad\text{(V-32)}$$

p_k，q_k 乃係數（複數或實數)。前式謂P運作於 $|p_k\rangle$ 時引致同一態$|p_k\rangle$，祇差一乘因子 p_k。次式對Q，$|q_k\rangle$同此。p_k，$|p_k\rangle$稱爲P的本徵值及本徵向量；q_k，$|q_k\rangle$ 爲Q的本徵值及本徵向量。

如 A，B 兩算符滿足下對易條件

$$AB-BA=0\qquad\text{(V-33)}$$

則永可得一集向量，同時係A和B的本徵向量

$$A|ab\rangle=a|ab\rangle,\qquad B|ab\rangle=b|ab\rangle$$

$$BA|ab\rangle = aB|ab\rangle = ab|ab\rangle = AB|ab\rangle。$$

如P，Q不對易，如（31）式，則永不能有二者的共同本徵向量。

在矩陣的表象，上述結果已見第一章定理（十六），（十七）。

在第二基本假定中，表物理量的算符乃 Hermitian 的。玆使 a_1, a_2 爲A的本徵值，$|a_1\rangle$，$|a_2\rangle$爲本徵向量

$$A|a_1\rangle = a_1|a_1\rangle, \qquad A|a_2\rangle = a_2|a_2\rangle$$

由此，

$$\langle a_2|A|a_1\rangle = a_1\langle a_2|a_1\rangle$$

$$\langle a_1|A|a_2\rangle = a_2\langle a_1|a_2\rangle$$

按（14）及（26），（28），上式取其複數後成（因$A^+ = A$），

$$\langle a_2|A|a_1\rangle = a_2^*\langle a_2|a_1\rangle$$

故

$$(a_1 - a_2^*)\langle a_2|a_1\rangle = 0 \tag{V-34}$$

如使 $1=2$，

$$(a_1 - a_1^*)\langle a_1|a_1\rangle = 0 \tag{V-35}$$

如$\langle a_1|a_1\rangle \neq 0$，則

$$a = a^* = \text{實數} \tag{V-36}$$

再由（34），如 $a_1 \neq a_2$，則

$$\langle a_2|a_1\rangle = 0 \tag{V-37}$$

定理：Hermitian 算符的本徵值係實數，其本徵向量作正交。

此結果已見諸矩陣表象（第一章定理（十二），（十三）），及波動表象（第四章第 3 節定理一，二）。

定理: —— Hermitian 算符的本徵向量構成一個全集的正交歸一的向量。在波動力學的表象，此"全集性"的定義和證明已見第四章第 3 節及附錄乙。在一般性的情形 (Hilbert 空間)，這全集性可視為一個假定。此全集性甚為重要，見下文。

(4) **變換理論——么正算符**

由於上述的全集性，設A，B的本徵向量為$|a\rangle$，$|b\rangle$

$$A|a_m\rangle = a_m|a_m\rangle$$

$$B|b_n\rangle = b_n|b_n\rangle,$$

則任一$|a_m\rangle$可展開如下

$$|a_m\rangle = \sum_k\!\!\!\!\!\!\int |b_k\rangle\langle b_k|a_m\rangle \tag{V-38a}$$

$$\equiv \sum_k\!\!\!\!\!\!\int |b_k\rangle U_{km} \tag{V-38b}$$

同理，

$$|b_n\rangle = \sum_j\!\!\!\!\!\!\int |a_j\rangle\langle a_j|b_n\rangle \tag{V-39a}$$

$$= \sum_j\!\!\!\!\!\!\int |a_j\rangle \tilde{U}^*_{jn} \quad \text{(用 (14) 式)。} \tag{V-39b}$$

上式定義了U的矩陣

$$U_{km} \equiv \langle b_k|a_m\rangle,\quad \tilde{U}^*_{jn} = \langle a_j|b_n\rangle$$

惟

$$\tilde{U}^* = U^+,\quad U^+ = \text{伴矩陣。} \tag{V-40}$$

由 (38-b)，(39-b)，得

$$|a_m\rangle = \sum_{k,j}\!\!\!\!\!\!\int U_{km} U^+_{jk}|a_j\rangle$$

故

$$\sum_k \int U^{+}{}_{jk} U_{km} = \delta_{jm} \tag{V-41}$$

故

$$U_{km} = \langle b_k | a_m \rangle \text{乃一么正矩陣}$$

此結果甚爲重要。按此，(38)，(39) 謂由一個"表象A"(即以$|a\rangle$爲基本向量) 變換至另一個"表象B"(以$|b\rangle$爲基本向量)，乃係一個么正變換*

$$|b_k\rangle = \sum \int |a_j\rangle U^{+}{}_{jk}, \qquad |a_m\rangle = \sum \int |b_k\rangle U_{km},$$

$$U^{+}{}_{jk} = \langle a_j | b_k \rangle, \qquad U_{km} = \langle b_k | a_m \rangle$$

$$\sum \int U^{+}{}_{jk} U_{km} = \sum \int \langle a_j | b_k \rangle \langle b_k | a_m \rangle = \delta_{jm} \tag{V-42}$$

由 (41)，

$$\sum_j \int |\langle a_j | b_k \rangle|^2 = 1, \tag{V-43}$$

同此，

$$\sum_k \int |\langle b_k | a_i \rangle|^2 = 1。$$

由 (42)，可定義 $|b_k\rangle\langle b_k|$ 爲一投射 (projection) 算符，其意義可視爲第 (7) 式的 $\cos(XF)$，$\cos(YF)$，$\cos(ZF)$ 的推廣。

$$\sum_k \int |b_k\rangle\langle b_k| = 1 \tag{V-44}$$

即上 $\cos^2(XF) + \cos^2(YF) + \cos^2(ZF) = 1$的推廣。

---

* 見下文 (60)—(63) 各式，由 p 表象至 q 表象的變換。

(5) Schrödinger 的 Ψ 函數

設 Hamiltonion H 的本徵向量爲 $|E_n\rangle$,

$$H|E_n\rangle=E_n|E_n\rangle, \quad \text{(V-45)}$$

使 $|q_k\rangle$ 爲座標 Q 的本徵向量,

$$Q|q_k\rangle= q_k|q_k\rangle \quad \text{(V-46)}$$

按 (38a),

$$|E_n\rangle=\sum\int|q_k\rangle\langle q_k|E_n\rangle \quad \text{(V-47)}$$

$\langle q_k|E_n\rangle(q_k=q$ 所有的值), 在每一 E_n 值, 係一 (連續) 系列的 q_k 值 (即係 q_k 的函數)。$\langle q_k|E_n\rangle$ 即波函數 $\Psi_{En}(q)$, 見前 (20)—(21) 式。$\langle q_k|E_n\rangle$ 係由 Q 表象變換至 H 表象的么正矩陣 (算符) $U_{qE}|U_{qE}|^2$乃$|\Psi_E(q)|^2$, 其意義, 由 (43), 乃係當能量確知爲 E 時, 其座標爲 q 的幾率。

同理, 如 Q 之共軛動量爲 P,

$$P|p_k\rangle=p_k|p_k\rangle,$$

則 $\langle p_k|E_n\rangle$ 係由 P 表象變換至 H 表象的么正矩陣 U_{pE}

由於 P, Q 不對易; 如 (22) 式, 按前定理, P, Q 不可能有共同之本徵向量 $|p_k, q_k\rangle$, 故不可能有 $\langle p_k, q_k|E\rangle$, 或 $\Psi_E(q,p)$*。

$\langle q_k|E_n\rangle$ 與 $\langle p_k|E_n\rangle$ 間的關係, 係一么正變換, 見下文 (V-63, 64, 65)。

(6) q, p 表象的變換

按第 2 基本假定 (V-22), 座標算符 Q 與其共軛動量算符 P

---

* 關於此點, 愛恩斯坦以爲此係量子力學的一基本弱點, 可參讀下文本章第 5 節。

不對易而滿足下式

$$PQ-QP=\frac{\hbar}{i} \tag{V-48}$$

在Q表象，Q算符係“以Q乘”的運作。問題是：在此Q表象，P的算符爲何？在 Schrödinger 理論中，我們於第四章（IV-12）式已知 $p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$。獲得此結果，我們用了 Einstein-de Broglie 關係。下文將由（48）式，求 $p_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$的關係。

玆取一Q表象，其基本 ket 爲$|q_k>$。一任意的 ket，可寫作

$$|\Psi(q)>。$$

我們定義一個算符$\frac{d}{dq}$如下

$$\frac{d}{dq}|\Psi(q)>=|\frac{d\Psi}{dq}>。 \tag{V-49}$$

按（24a），此式兩方的共軛虛 bra 爲

$$<\Psi(q)\Big|\frac{d^+}{dq}=<\frac{d\Psi}{dq}\Big| \tag{V-50}$$

按（19）式，$<\Psi\Big|\frac{d}{dq}$的意義係下式的關係

$$\left\{<\Psi|\frac{d}{dq}\right\}|\phi>=<\Psi\left\{\frac{d}{dq}|\phi>\right\} \tag{V-51}$$

用（38a）或（44）式之投射算符，即得，

$$\int<\Psi|\frac{d}{dq}|q'>dq'<q'|\phi>=\int<\Psi|q'>dq'<q'|\frac{d\phi}{dq'}>,$$

用（49），

$$\int<\Psi|\frac{d}{dq}|q'>dq'\phi(q')\overset{*}{=}\int<\Psi|q'>dq\frac{d\phi(q')}{dq'}$$

$$=-\int\frac{d}{dq'}<\Psi|q'>dq'\phi(q')$$

$$\overset{*}{=}-\int<\frac{d\Psi}{dq}|q'>dq'\phi(q')$$

(V-52)

故得

$$<\Psi|\frac{d}{dq}=-<\frac{d\Psi}{dq} \quad \text{(V-52a)}$$

以此與（50）比較，得見$\frac{d}{dq}$的伴算符$\frac{d^+}{dq}$與$\frac{d}{dq}$的關係爲

$$\frac{d^+}{dq}=-\frac{d}{dq} \quad \text{(V-53)}$$

故$\frac{d}{dq}$係一純虛數算符，或$i\frac{d}{dq}$係一實算符（Hermitian）

由

$$\frac{d}{dq}q|\phi>=q\frac{d}{dq}|\phi>+|\phi>$$

可得

$$\frac{d}{dq}q-q\frac{d}{dq}=1。 \quad \text{(V-54)}$$

故可見$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$滿足$p$所遵守的（22）對易關係。

由（49）式，取兩方的q表象之表

---

* 用（21）式的符號

$<q'|\phi>\equiv\phi(q')$，$<q'|\frac{d\phi}{dq}>\equiv\frac{d\phi(q')}{dq'}=\frac{d}{dq'}<q'|\phi>$

$$<q'\left|\frac{d}{dq}\right|\Psi> = <q'\left|\frac{d\Psi}{dq}\right.>$$

$$=\frac{d}{dq'}<q'|\Psi>,\text{ 按 (53),}$$

$|\Psi>$是任意之 ket。故

$$<q'\left|\frac{d}{dq}\right.=\frac{d}{dq'}<q'|$$

乘兩方以$\frac{\hbar}{i}$，則

$$<q'|p=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dq'}<q'| \qquad \text{(V-55)}$$

由 (52a)，同上各步驟，可得*

$$p|q'>=-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dq'}|q'>。 \qquad \text{(V-56)}$$

由 (49)，可得下述的結果：如 $|\Psi>$ ket 係與 q 值無關的 ket (Dirac 稱之爲標準 (standard ket)，則

$$p|>=-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dq}|>=-\frac{\hbar}{i}\left|\frac{d}{dq}\right.>=0 \qquad \text{(V-57)}$$

此乃謂 q 表象中之$|>$，同時係所有的 p，當本徵值爲 0，的本徵 ket，此亦即謂如確知 p 之值爲 0，則無從知 q 的確值，可由 $-\infty$至$+\infty$。此即測不準原理一形式也。

上文係由 q 表象作開始點，以 q 的本徵 ket $|q'>$作基本 ket，q' 之值爲一由$-\infty$至$+\infty$的連續譜。在此 q 表象，由

$$pq-qp=\frac{\hbar}{i},$$

可得 p 的算符

---

* 見 (60) 式註。

$$p=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}。\tag{V-58}$$

如我們由 p 表象作開始點，以 p 的本徵 ket $|p'\rangle$ 作基本 ket，本徵值 p' 爲由 $-\infty$ 至 $+\infty$ 的連續譜。如將上式中之 i 改爲 $-i$，則

$$qp-pq=\frac{\hbar}{i}$$

故 q 的算符（按在 p 表象的計算），爲

$$q=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}。\tag{V-59}$$

在 q 表象，$p|p'\rangle=p'|p'\rangle$ 的表爲

$$\langle q'|p'|p'\rangle=\langle q'|p|p'\rangle$$

$$p'\langle q'|p'\rangle=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dq'}\langle q'|p'\rangle \text{用 (55) 式*}$$

(V-60)

此乃 $\langle q'|p'\rangle$ 的微分方程式。其解爲

$$\langle q'|p'\rangle=C(p')exp(ip'q'/\hbar)\tag{V-61}$$

(60)，(61) 式中之 p'，可視作一參數。$C(p')$ 乃 p' 的函數。故

$$\langle q'|p''\rangle=C(p'')exp(ip''q'/\hbar)$$

由 (38a) 及 (42) 式，即得

$$\langle p'|p''\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\langle p'|q'\rangle dq'\langle q'|p''\rangle$$

---

* 我們務須注意 (60) 式 (56) 式的分別。對 ket $|q\rangle$ 時，p 算符爲 $p=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$。對 $|p\rangle$ ket 的 q—表 (representative) 時，則爲 $p=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$。在 Schrödinger 表象用 $\Psi(q)$ 時，則爲後者。

$$=C^*(p'')C(p')\int_{-\infty}^{\infty} exp\{-i(p'-p'')q'/\hbar\}dq'$$

$$=|C(p')|^2 2\pi\hbar\delta(p'-p'') \qquad \text{(V-62)}$$

$C(p')$可選定如下。由（14）及（61），得

$$<p'|q'>=C^*(p')exp(-ip'q'/\hbar)。 \qquad \text{(V-63)}$$

惟由上述（58）——（59）p，q間之對稱性（經 i 與$-i$ 的變換），（63）式中應係 $C^*(q')$；故 C^* 不能係 q' 或 p' 的函數，而係一常數。又由（62），及$<p'|p''>=\delta(p'-p'')$ 的直交歸一條件，如

$$|C|=\frac{1}{\sqrt{h}}$$

（61）乃成

$$<q'|p'>=\frac{1}{\sqrt{h}}e^{ip'q'/\hbar} \qquad \text{(V-63)}$$

按（40），（41）式，$<q'|p'>$ 乃由p表象的 $|p'>$ 變換至q表象的么正變換* 的矩陣元素（見（38a）——（43）各式）。

（7）測不準原理

玆取一任意 ket，如$|X>$。按（38a）及（63），卽得

$$<q'|X>=\int<q'|p'>dp'<p'|X>$$

$$=\frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{iq'p'/\hbar}dp'<p'|X>, \qquad \text{(V-64)}$$

---

* 見本册第一章第 6 節矩陣的表象*。

$$<p'|X> = \frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-iq'p'/\hbar} dq' <q'|X>。$$

(V-65)

由此二式，得見$<p'|X>$與$<q'|X>$間的互爲 Fourier 變換的關係。由第四章第 8 題，我們已見，如$<q'|X>$係一波包，其在空間的“寬”爲Δq，則其頻率$\nu=\frac{c}{\lambda}=\frac{cp}{h}$的寬 $\Delta\nu$，有 $\Delta p\Delta q\simeq h$ 的關係，

$$\Delta p\Delta q\simeq h \qquad \text{(V-66)}$$

此乃 Heisenberg 1927 年提出的測不準原理。其由 Einstein-de Broglie 的關係的導出，已見第四章第2 (2)節及本章 (V-3,4) 式。(64)，(65) 乃係由第二基本假定中 (V-22) 對易關係導出的。這 (66) 關係的較準確式，將於引入量力學第三基本假定（機率性假定）後導出之。

乙．機率性的基本假定

上述第1，2兩基本假定，係由於 Einstein-de Broglie 的關係 (1)，(2)，引入“態”和“算符”的觀念和數學形式。將這些定義和數學形式，應用到物理系統，還需另加些觀念，使 I，II 兩個假定的數學形式和觀察結果連繫起來。這是下述的第 III 基本假定：

III　當一個物理系統在態 $|a>$ 時量其一物理量Q，則預期所得之值$<Q>$，乃係

$$<Q>=<a|Q|a>。 \qquad \text{(V-67)}$$

由此假定，可得下列的結果：

(1) 如態$|a>$係Q的本徵向量之一，如$|q_k>$，則按 (46)，

$$<Q>=<q_k|Q|q_k>=<q_k|q_k|q_k>$$
$$=q_k, \qquad \text{(V-68)}$$

換言之，觀察的結果，確定的必為屬於該態$|q_k>$的本徵值 q_k。

(2) 如態$|a>$係A的本徵向量之一，而A與Q係對易的

$$AQ-QA=0$$

則按前定理，$|a>$同時亦係Q的本徵向量之一，

$$A|a_kq_k>=a_k|a_kq_k>,$$
$$Q|a_kq_k>=q_k|a_kq_k>,$$
$$<Q>=<a_kq_k|Q|a_kq_k>$$
$$=q_k。 \qquad \text{(V-69)}$$

如$|a>$係A的本徵向量，而A與Q不對易如 (31)，則按 (38a)

$$|a>=\sum_n\int|q_n><q_n|a>$$

$$<a|=\sum_n\int<a|q_n><q_n|$$

$$<a|Q|a>=\sum_{m,n}\int<a|q_m><q_m|Q|q_n><q_n|a>$$

$$=\sum_n\int|<a|q_n>|^2q_n \qquad \text{(V-70)}$$

此結果極為重要。當系統在一任意的態$|a>$時去量Q，可預期的觀察結果，乃係Q的（無限數的）本徵值之一。各 q_n 值出現的

幾率爲$|<a|q_n>|^2$，但我們不能確知何一 q_n 值出現。

我們務須意者，乃係這個幾率性，不是由於作許多個觀察的統計而來的；他是指卽使對"一個原子"，亦不能確定的預知觀察的結果，而祇能知各可能得的結果的幾率而已，換言之，由於Q，A的不對易性 $AQ-QA\neq 0$，我們有一內在的，基本的幾率性，和古典物理的幾率性不同（見第1（3）節）。*

(3) 測不準原理

前第四章第 2（2）節及本章（V-3，4）式已曾論及測不準原理的意義及來源。下文將由第二基本假定（V-22）對易關係，以第三基本假定（V-67）式，導出測不準關係的較確式。

下文爲便於讀者與一般文獻比較起見，將採用較常見的符號，以 Schrödinger 的 Ψ（或ϕ）代 Dirac 的 ket $|>$符號，爲方便計，玆作一對照表如下：

(V-14)　$<j|k>=<k|j>^*$　　$(\phi,\Psi)=(\Psi,\phi)^*$　　(V-71)

$<a_i|a_j>=\delta_{ij}$　　$(\phi_i,\phi_j)=\delta_{ij}$　　(V-72)

(V-1)　$<a|Q|a>$　　$(\Psi,Q\Psi)=\int\Psi^*Q\Psi d\tau$　　(V-73)

(V-24)　$<a|Q^+|b>=<b|Q|a>^*$　　$(\Psi,Q^+\phi)=(\phi,Q\Psi)^*$

或　$(Q^+\phi,\Psi)=(\phi,Q\Psi)$　　(V-74)

如　$Q^+=Q$ (Hermitian)，則

$$(Q\phi,\Psi)=(\phi,Q\Psi) \qquad \text{(V-75)}$$

設ϕ，Ψ爲（Hilbert 空間的）兩個向量（$|\phi>$，$|\Psi>$）

---

*（70）式的結果，自然和對許多個"原子"（系統）作觀察而將結果的分布作一分析，無衝突處。分別點是在基本觀念上而非在實驗上的。參閱前文第1節末的註。

$$(\phi,\phi)\neq 0,\quad (\Psi,\Psi)\neq 0,\quad (\phi,\Psi)\neq 0 \tag{V-76}$$

由 ϕ 及 Ψ，可將 ϕ 寫作一分向量 $a\Psi$ 及一與 $a\Psi$ 正交的 χ，

$$\phi=a\Psi+\chi,$$

$$a=\frac{(\Psi,\phi)}{(\Psi,\Psi)},\qquad \chi=\phi-\frac{(\Psi,\phi)}{(\Psi,\Psi)}\Psi \tag{V-77}$$

故

$$(\phi,\phi)(\Psi,\Psi)=|(\phi,\Psi)|^2+(\chi,\chi)$$

由 $(\chi,\chi)\geq 0$，故得下所謂 Schwarz 不等式

$$(\phi,\phi)(\Psi,\Psi)\geq|(\phi,\Psi)|^2 \tag{V-78}$$

上式中 ϕ，Ψ 乃任何"非零的"向量，茲設 A, B 爲兩 Hermitian 算符，並使

$$\phi=A\phi,\qquad \Psi=B\phi \tag{V-79}$$

(78) 式乃成

$$(A\phi,A\phi)(B\phi,B\phi)\geq|(A\phi,B\phi)|^2 \tag{V-80}$$

由 (75)，(71)，

$$(A\phi,B\phi)=(BA\phi,\phi)=(\phi,BA\phi)^*$$

$$(A\phi,B\phi)=(B\phi,A\phi)^*=(AB\phi,\phi)^*=(\phi,AB\phi)$$

如 $\qquad (\phi,AB\phi)=a+ib$，$a, b=$實數，

則 $\qquad (\phi,BA\phi)=a-ib$。 $\qquad$ (V-81)

如

$$AB\text{-}BA=\frac{\hbar}{i} \tag{V-82}$$

則由 (80) 式得

$$2b=-\hbar \tag{V-83}$$

$$|(A\phi, B\phi)|^2=a^2+\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \tag{V-84}$$

(80) 式乃成

$$(A\phi, A\phi)(B\phi, B\phi)\geq|(A\phi, B\phi)|^2=a^2+\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \tag{V-85}$$

玆使

$$A=\Delta P=P-(\phi, P\phi), \tag{IV-86}$$

$$B=\Delta Q=Q-(\phi, Q\phi),$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\overline{A^2}\equiv(\phi, A^2\phi),$$

(85) 式乃成

$$\overline{(\Delta P)^2}\ \overline{(\Delta Q)^2}\geq\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \tag{V-87}$$

此乃測不準原理也。

(87) 左方之最小値，乃係$\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2$。由 (84) 及 (81)，此乃當 $a=0$ 時，亦即當$(\phi, AB\phi)=$虛數。此情形乃當

$$A=i\alpha B,\qquad \alpha=\text{實數時。} \tag{V-88}$$

故最小的"不準"額乃當

$$P-\bar{P}=i\alpha(Q-\bar{Q})$$

或

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}-\bar{p}\right)\phi=i\alpha(x-\bar{x})\phi \tag{V-89}$$

此乃一微分方程式。其解乃

$$\phi(x)=exp\left(\frac{i}{\hbar}\bar{p}x\right)exp\left(-\frac{\alpha}{2\hbar}(x-\bar{x})^{2}\right) \quad \text{(V-90)}$$

此乃一個波包。以此計$\overline{(\Delta P)^2}$，$\overline{(\Delta Q)^2}$，即得

$$\overline{(\Delta P)^{2}}=\frac{\hbar}{2\alpha}, \qquad \overline{(\Delta Q)^{2}}=\frac{\alpha\hbar}{2} \quad \text{(V-91)}$$

(4) $\Delta E\Delta t\simeq h$ 關係

第四章第2 (2) 節 (IV-26) 曾提及無 Hermitian T 可符合

$$HT-TH=-\frac{\hbar}{i} \quad \text{(V-92)}$$

此定理之證明如下:

(i) A係一 Hermitian 算符，a係一實數。則

e^{iaA} 係一么正算符。

其證明見第一章習題3。

(ii) 設 Hermitian H 的本徵值爲E，其本徵向量爲Ψ_E，

$H\Psi_E=E\Psi_E$

設T係滿足 (73) 式的一Hermitian 算符。則

$H\{e^{iaT}\Psi_E\}=(E+a\hbar)\{e^{iaT}\Psi_E\}$，$a$=實數

換言之，$e^{iaT}\Psi_E$ 係H的本徵值爲 $E+a\hbar$ 的本徵向量。此部的證明見第一章習題4。

(iii) 但a係一任意實數。故按上 (ii)，H可有本徵值$E+a\hbar$由$-\infty$至$+\infty$的連續譜。又H係任意系統的 Hamiltonian，故H不能永有連續的本徵值。故滿足 (92) 式的 T Hermitian

算符是不能存在的。

但我們萬勿遽下結論，以爲不能如$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$的引入一個算符

$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$。

上述的三個基本假定，都未介入時間的觀念，一個物理系統的態在時間上的變遷所遵守的定律，需要另一個基本假定，這即是 Schrödinger 的含時波動方程式，我們引入第四個基本假定如下：

Ⅳ 一個物理的態$|a, t>$隨時變遷的定律，乃下方程式

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}+H(q, p)\right)|a, t>=0^{*} \qquad \text{(V-93)}$$

式中H乃 Hamiltonian, $H(q, p)=H\left(q, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right)$。

在討論此方程式之前，我們務須著重下一點，即此 Schrödinger 方程式，係一個基本假定，不能由上述的其他三個基本假定導得的，更不能由古典觀念導出來的。

雖是如此，我們仍將證明，或瞭解，$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$確是一個 Hermitian 算符，且確有些好論據，使$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}=H$ 。惟這部分的討論，當俟下文第 3 節討論“平移”(translation)，“轉移”(rotation)，“時移”(time displacement) 等么正算符後述之。下文將論

---

* 爲便於與普通文獻比較計，下文將常用$|a, t>$在座標q表象$<q|a, t>$及$<q|a, t>\equiv\Psi_a(q, t)$的符號，見 (V-21)，(V-53) 等式。(93) 乃下式

$$\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}+H(q, p)\right]|\Psi(q, t)>=0 \qquad \text{(V-94)}$$

(93) 式的若干性質。

(1) Schrödinger 方程式 (93) 係時變數 t 的第一次微分方程式。此點極爲重要，其故如下:

由歸一條件

$$\int \Psi^*(q,t)\Psi(q,t)dq=1, \tag{V-95}$$

得

$$\int\left(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial t}+\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\Psi\right)dq=0。 \tag{V-96}$$

此式乃 Ψ 與 $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ 應滿足的一個方程式。

如 (94) 係 t 的第一次微分方程式，則在解所謂開始條件問題時，我們祇需知 $\Psi(q,t)$ 在 $t=t_0$ 時的函數 $\Psi(q,t_0)$ 即足。如 (94) 係 t 的第二次微分方程式，則需 $t=t_0$ 時的 Ψ 及 $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ 函數之值; 故 Ψ, $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ 應可任意取擇的。惟此乃與 (96) 式抵觸。

(2) 式中有動量 p 的平方，故 (94) 係座標 x, y, z 的第二次微分方程式。故 (94)顯係無 Lorentz 變換的不變性，換言之，(94) 式係不滿足狹義相對論要的求的。

關於此點，Schrödinger, O. Klein, W. Gordon 早已企圖代 (94) 以一滿足 Lorentz 變換不變性條件的方程式。惟他們的方程式對 x, y, t, 皆係二次微分的方程式，如應用於電子的系統 (如氫原子)，則所得理論結果，與實驗結果不符 (精微結構等)。此問題至1928年，爲 P.A.M. Dirac 的理論所解答。此理論成爲量

子電動力場的出發點。將於本書第七册第九章中論之。

(3) 此方程式 (94) 於H與 t 無關情形下，有穩定態的存在；

如視

$$(H(q, p) - E_n)\Psi_n(q) = 0, \qquad \text{(V-97)}$$

爲本徵值問題解之，則 (94) 可以

$$\Psi(q, t) = \Psi_n(q) e^{-iE_n t/\hbar} \qquad \text{(V-98)}$$

解之。

(4) Schrödinger 方程式 (94) 係一微分方程式，從開始時 t_0 之 $\Psi(q, t^0)$，該方程式完全的確定了 $\Psi(q, t)$ 任何時 t 之值——祇需該系統不受任何外來的擾動。故對 $\Psi(q, t)$ 言，量子力學是有確定性的 (deterministic)，是有因果性的 (causal)。

惟按量子力學的第 3 基本假定一，$|\Psi_a(q, t)|^2 \equiv |<q|at>|^2$ 的幾率性意義，乃係如第 (V-70) 式。故此幾率 $|\Psi_a(q, t)|^2$ 與時 t 改變的關係，雖是確定的，但對度量的結果（量一個物理系統在態$|a, t>$時的 q 量的值），則是遵守 (70) 式的幾率分布，而不能確定的預知度量的結果的（除非該態$|a, t>$ 恰好是 q 的本徵態$|q_k, t>$）。

總結此段：量子力學的基本方程式 (94)，對"幾率幅度" (probability amplitude) $\Psi_a(q, t)$ 與時 t 改變的定律，是確定的，但 $|\Psi|^2$ 仍是幾率性的。*

(5) 如H有某些對稱性，則，按 (94) 式，$\Psi(q, t)$ 的對稱性，

* 關於量子力學的幾率意義的基本性，內在性，愛恩斯坦持基本上不同的態度。參閱本第二節末。

將守恒不變。此定理的證明甚顯明。

例一：一有球心對稱性的系統，其H對宇稱性運作有不變性（見第四章第 4 節）。此系統的態，有奇宇稱性或偶宇稱性。如系統不受外力的擾動（如電磁波），則一奇（偶）態將永爲奇（偶）態。

例二：一個有二個電子的系統（氦原子）。H對兩個電子的互換位置，是不變的，（亦即或謂H對此互換係對稱的）。這系統的態，對此互換，可以有對稱性，但也可以有反對稱性。（事實上，自然界的定律，祇容許有反對稱性的態。）無論其爲對稱或反對稱性，如某時刻，態爲對稱性，則按（94）式，將永爲對稱性。反對稱性亦然。

例二涉及具有相同粒子的系統。關於此系統的態的（對相同粒子的互換）對稱性，我們需要另一定律。此定律是由經驗來的。故我們雖稱之爲第 5 基本假定，但其基礎則與前此四個基本假定有異了。

V　有相同粒子的系統的態，對兩個粒子的互易，有下述的對稱性：

（1）對自旋角動量爲$\frac{1}{2}\hbar$，$\frac{3}{2}\hbar$，…的粒子（如電子，質子，中子等），態函數對兩個粒子的互易位置，有反對稱性，即*

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots) = -\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_3, \cdots) \qquad \text{(V-99)}$$

（2）對自旋角動量爲 $0, \hbar, 2\hbar, \cdots$的粒子（如 α 粒子，π 介子

---

* （99），（100）式中之 $\boldsymbol{r}_k$，係包括粒子的位置座標和自旋座標。

等)，態函數對兩個粒子的互易位置，有對稱性，即

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots) = \Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_3, \cdots) \qquad \text{(V-100)}$$

此二假定，可視爲係經驗的結果。我們將見在電子的系統，(99) 式的反對稱性，與 Pauli 的"排斥原理" (exclusion principle) 相當。又相同粒子互易的對稱性及對稱性，與粒子在一巨觀系統中的統計分布函數，有密切關係*。此假定的重要性，對於下文第九章二電子的原子系統問題詳述之。

3. 么正變換

(1). 么正變換 U

設 a 爲一任意線性算符，其本徵值 a'，本徵向量 $|a'>$ 乃

$$a|a'> = a'|a'> \qquad \text{(V-101)}$$

設 S 爲一任意線性算符，並假設其有反算符 S^{-1} 存在，使

$$A = SaS^{-1}。 \qquad \text{(V-102)}$$

由

$$AS|a'> = SaS^{-1}S|a'> = Sa|a'>$$
$$= a'S|a'>,$$

得見 $S|a'>$ 乃 A 的本徵向量，其本徵值爲 a'。

同法可證明 A 的任何本徵值，亦 a 的本徵值。換言之，(102) 式的變換，不改變一個算符的本徵值。

---

* 可參閱本書第五册熱力學，分子運動論與統計力學，第二十章。

設 a 係一 Hermitian 算符，爲要求 UaU^{-1} 變換，使

$$A=UaU^{-1} \qquad \text{(V103)}$$

仍係 Hermitian. 由此式及 (V-30) 定理及 (V-28) 的定義，

$$AU=Ua \qquad \text{(V-104)}$$

$$U^{+}A=aU^{+} \qquad \text{(V-105)}$$

由 (104)，

$$U^{+}AU=U^{+}Ua$$

由 (105)，

$$U^{+}AU=aU^{+}U$$

故

$$U^{+}Ua-aU^{+}U=0, \qquad \text{(V-106)}$$

或 $U^{+}U$ 與任何 Hermitian 算符對易 (commute)。一任何線性算符 x，可寫爲一 Hermitian 算符與 i 乘另一 Hermitian 算符之和

$$x=a+ib。$$

故 $U^{+}U$ 與任何線性算符亦對易。故 $U^{+}U$ 係一個數 c。又 $(U^{+}U)^{+}=U^{+}U$，故 $U^{+}U$ 係 Hermitian。故 c 係一實數。又如 $|A>$ 係一任意 ket，則 $<A|A>=$ 正的實數，$<A|U^{+}U|A>$ 亦係正的實數。故 c 係正實數，我們可取 $c=1$，故

$$U^{+}U=1 \qquad \text{(V-107)}$$

按 (V-41) 定義，U 乃么正算符。

設 F 係一 Hermitian 算符，則甚易證明

$$U=e^{iF} \qquad \text{(V-108)}$$

係一幺正算符。如代 F 以 ϵF，ϵ＝無限小實數，則

$$U=1+i\epsilon F \qquad \text{(V-109)}$$

係一無限小幺正算符。一 Hermitian 算符 a 的變換 (103)，乃成

$$A=a+i\epsilon(Fa-aF) \qquad \text{(V-110)}$$

$$=a+\epsilon\hbar[a,F] \quad \text{(用 (I-64) 式)}$$

(2) 空間平移 (translation, 或 displacement)

設 $|k>$ 係一任意 ket；$|kd>$ 係經平移的 ket。使 D 算符表此平移

$$D|k>=|kd>。 \qquad \text{(V-111)}$$

故

$$<kd|=<k|D^{+}。$$

由 $<k|D^{+}D|k>=<kd|kd>=<k|k>$，可得

$$D^{+}D=1 \qquad \text{(V-112)}$$

故 D 乃幺正算符。

設 α 爲一任意算符（包括 Hermitian 的，如 (103) 之 a）。經平移變換，

$$\alpha|j>=|k>$$

的關係變換成

$$\alpha_d|jd>=|kd>。$$

由

$$\alpha_d|jd>=|kd>=D|k>=D\alpha|j>=D\alpha D^{-1}|jd>,$$

故得

$$\alpha_d = D\alpha D^{-1} \qquad \text{(V-113)}$$

玆欲求D之式（如（108）式者）。取一無限小的平移 δ 並定義算符 d_x

$$d_x|k> \equiv \lim_{\delta x \to 0} \frac{|kd> - |k>}{\delta x} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{D-1}{\delta x}|k>。$$

(V-114)

或

$$D = 1 + \delta x d_x, \quad \delta x \to 0, \qquad \text{(V-115)}$$

$$D^+ = 1 + \delta x d_x^+。$$

由（112），故 $(d_x + d_x^+)\delta x = 0$。因 $\delta x \neq 0$，故 $d_x = -d_x^+$，或

$$d_x = \text{一個純虛數的算符。} \qquad \text{(V-116)}$$

由（113），卽得（同（110）式）

$$\alpha_d = \alpha + \delta x(d_x \alpha - \alpha d_x) \qquad \text{(V-117)}$$

$$= \alpha + i\hbar\delta x[\alpha, d_x]。$$

d_x 的意義如下。設（117）式中之α爲x座標。將量x的儀器作 δx 平移，則所量得之x值，將爲 $x - \delta x$。

$$x_d = x - \delta x$$

由（117）式，得

$$d_x x - x d_x = -1 \qquad \text{(V-118)}$$

以此與對易關係

$$px - xp = \frac{\hbar}{i}$$

比，得見如 $p=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$，則（除了一常數項外）

$$i\hbar d_x=p,\quad \text{(Hermitian 算符)} \tag{V-119}$$

（115）之無限小算符乃

$$D=1-\frac{i}{\hbar}p\delta x \tag{V-120}$$

以此與（107），（108）比較，得見有限平移 x' 的算符乃

$$D_{x'}=exp\left(-\frac{i}{\hbar}x'p\right) \tag{V-121}$$

使 $\phi(x)$爲一任意 ket$|>$之 x' 表象之表。由（V-60），

$$p\phi(x)=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\phi(x)$$

故*

$$D_{x'}\phi(x)=\phi(x-x') \tag{V-122}$$

此與上式 $x_d=x-\delta x$ 相符。

如

$$x|x'>=x'|x'>,$$

按（V-56）式，

$$p|x>=-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}|x>$$

故*　　　$D_{x'}|x>=|x+x'>$

或　　　$x(D_{x'}|x>)=(x+x')|x+x'>$　　　(V-123)

此與第一章習題 4 的結果相同

$D_{x'}$ 么正算符的本徵值，其絕對值必爲 1（見第一章習題1）。

---

* 將 $D_{x'}$ 展開成一級數，用 Taylor 級數，卽得（122），（123）。

又由（122）式，得見

$$(D_a)^2=D_{2a} \qquad \text{(V-124)}$$

設 $\phi_k(x)$ 係 $D_{x'}$ 的本徵函數（本徵 ket 的 x- 表象之表），

$$D_a\phi_k(x)=e^{-ika}\phi_k(x), \quad k=\text{實數}, \qquad \text{(V-125)}$$

由此式與（122）式乃得

$$\phi_k(x-a)=e^{-ika}\phi_k(x) \qquad \text{(V-126)}$$

此乃一函數方程式，其解可表之如下

$$\phi_k(x)=e^{ikx}u_k(x), \qquad \text{(V-127)}$$

$$u_k(x)=u_k(x-a)。 \qquad \text{(V-128)}$$

$u_k(x)$ 乃係 x 的週期函數，其週期爲 a。

上述結果，極爲淺顯而重要。(127)，(128) 可謂爲晶體（或金屬）的電子波函數的基本特性。我們宜注意者，乃該結果，純係由平移么正算符 D_a 而來的。

(3) 轉移 (rotation)

轉移的么正算符，可以由同上述 D_x' 的考慮得之。設 φ 爲繞 z- 軸之角，M_z 爲繞 z- 軸的角動量

$$M_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad \text{(V-129)}$$

如 D_α 係轉移的么正算符，按（121），（122）等式，以同一方法，卽得

$$D_\alpha=exp\left(-\frac{i}{\hbar}\alpha M_z\right), \text{（見（121）式）} \qquad \text{(V-130)}$$

$$(D_\alpha)^2 = D_{2\alpha} \qquad \text{(見 (124) 式)} \qquad (V\text{-}131)$$

$$D_\alpha \Psi(\varphi) = \Psi(\varphi - \alpha), \qquad \text{(見(122) 式)} \qquad (V\text{-}132)$$

$$D_\alpha \Psi_m(\varphi) = e^{-im\alpha} \Psi_m(\varphi), \qquad m = \text{整數 (見 (125) 式)} \qquad (V\text{-}133)$$

$$\Psi_m(r,\theta,\varphi) = e^{im\varphi} w_m(r,\theta,\varphi) \qquad \text{(見 (127) 式)} \qquad (V\text{-}134)$$

$$W_m(r,\theta,\varphi) = W_m(r,\theta,\varphi - \alpha), \quad \alpha = 2\pi/n \text{(見 (128) 式)} \qquad (V\text{-}135)$$

上式中 $m =$ 整數及 $\alpha = \frac{2\pi}{n}$，$n =$ 整數　的條件，乃係使 $\Psi_m(r,\theta,\varphi)$ 爲單值函數的條件*。

(4) 時移 (time translation) 算符 $U(t)$

一般的理論，與第 (2) 節的空間平移 $D_{x'}$ 的相同。

設 $|kt_0>$經時移爲$|kt>$。二者之間的關係爲

$$|kt> = U|kt_0> \qquad (V\text{-}136)$$

$U = U(t - t_0)$ 算符，可用同第 (2) 節的法，證明係一么正算符

$$U^+ U = 1 \qquad \text{(見第 (112) 式)} \qquad (V\text{-}137)$$

定義 u_t

$$u_t \equiv \frac{d|kt_0>}{dto} = \lim_{t \to t_0} \frac{U-1}{t-t_0} |kt_0> \quad \text{(見 (114) 式)}$$

---

* 上文第 (2) 節，爲簡單起見，祇取一維的 x，故祇有 $p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$，如有多$q's$，則 $p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$。由此，(V-130)—(V-135) 皆係指對 z-軸轉動。三維度的轉動，各式皆需變更些。

(V-138)

u_t =一純虛數的算符（見（116）式）

(V-139)

$$i\hbar\frac{d}{dt_0}=-\text{Hermitian 算符（見（120)式）}$$

(V-140)

時移與空移的相同處，至此爲止。由前第2節（V-92）式下，已證明無類似 $px-xp=1$ 的關係（如（V-92））的存在，故由（139）我們不能導出如（120）或（125）的式。但我們可假定

$$i\hbar\frac{d}{dt}=H \qquad \text{(V-141)}$$

或

$$i\hbar\frac{d}{dt}|k,t>=H|k,t>, \qquad \text{(V-142)}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}U|k,t_0>=HU|k,t_0>。 \qquad \text{(V-143)}$$

由（142），如引入 $|k,t>$的 q —表象之表 $\Psi(q',t)=<q'|kt>$，即得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(q,t)>=H|\Psi(q,t)> \qquad \text{(V-144)}$$

此即 Schrödinger 所假定的方程式（V-94)。(141）乃係一個假定；假定的依據，一則爲與古典動力學的相似，一則係與（120）相應。惟 Schrödinger 方程式終係一個基本的假定也。

（144）可用 $|\Psi(q,k)>$的表 $\Psi(q,t)$而寫作通常的形式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\,\Psi。\tag{V-144a}$$

此方程式乃在開始條件 $\Psi=\Psi(q,0)$, $t=0$ 下求解。

惟同一問題，可由（136）解之，由（143），可得么正U的方程式

$$i\hbar\frac{dU}{dt}=HU\tag{V-145}$$

如此方程式之解爲 $U(t-t_0)$，則由（136），卽得

$$|k,t>=U(t-t_0)|k,t_0>。\tag{V-146}$$

以（145）方程式解 Schrödinger 方程式之法，見下文第七章第 7 節。

4. Schrödinger 方程式與 Heisenberg 方程式

上節（136），（142），（143）各式的觀點，係視各物理量算符 α(（113）式，如 $\alpha=H, p, x, M_z, \cdots$等）爲固定不變的，而物理系統的態 ket $|k,t>$則按 Schrödinger 方程式（144）隨時 t 而變的。如U按（145）改變，則（144）式可寫爲

$$|k,t>=U|k,t_0>\tag{V-136}$$

這觀點稱爲 Schrödinger 觀（picture）。

玆施 U^{-1} 於此式兩方，卽得

$$U^{-1}|k,t>=|k,t_0>\tag{V-147}$$

這使隨時改變的 $|k,t>$變爲一固定不點的 $|k,t_0>$。同時使各固定的α，按下式變換，

$$\alpha_t = U^{-1}\alpha U \tag{V-148}$$

使原固定不變的 α，乃隨時而變。α_t 的改變定律，已藏於U的方程式 (145)，然亦可明顯表出，如下。

由 $U\alpha_t = \alpha U$ 之對 t 微分

$$\frac{dU}{dt}\alpha_t + U\frac{d\alpha_t}{dt} = \alpha\frac{dU}{dt}$$

及 (145)，即得 α_t 的運動方程式

$$i\hbar\frac{d\alpha_t}{dt} = U^{-1}\alpha UU^{-1}HU - U^{-1}HUU^{-1}\alpha U$$

$$= \alpha_t H_t - H_t \alpha_t, \tag{V-149}$$

$$H_t = U^{-1}HU。$$

如引用第一章 (I-64) 的量子 Poisson 括弧，則

$$\frac{d\alpha_t}{dt} = [\alpha_t, H_t] \tag{V-149a}$$

如使 $\alpha = q$，p，則得

$$\frac{dq}{dt} = [q, H], \quad \frac{dp}{dt} = [p, H] \tag{V-150}$$

此稱爲 Heisenberg 運動方程式，乃第一章 (I-65) 式的矩陣力學運動方程式也。

上述的觀點——視態 $|k, t_0>$ 爲固定不變的，而視物理量算符$H, p, x, M_y, \cdots$爲按 (149)，或 (149a)，式改變的—— 稱爲 Heisenberg 觀。

Schrödinger 觀與 Heisenberg 觀的分別，祇係一個么正變換而已；他們的結果是相等的，蓋算符與 ket，不論何者固定及

何者在改變，皆無直接的物理意義的；有意義的，按量子力學第3基本假定，乃"預期值"。

由（145）式，得

$$U=exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)$$

由（147）式，

$$|\Psi(t)>=U|\Psi(0)> \qquad (V-151)$$

由（148）式，

$$\alpha_t=U^{-1}\alpha U$$

按 Heisenberg 觀，

$$(\Psi(0),\alpha_t\Psi(0))=(\Psi(0),U^{-1}\alpha U\Psi(0))。 \qquad (V-152)$$

按 Schrödinger 觀，

$$(\Psi(t),\alpha\Psi(t))=(U\Psi(0),\alpha U\Psi(0)$$

$$=(\Psi(0),U^{-1}\alpha U\Psi(0)),\quad U^{+}=U^{-1}。$$

$$(V-153)$$

故此二式的左方相等。

（151）方程式（的第二式）

$$|\Psi(t)>=exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)|\Psi(0)> \qquad (V-154)$$

實係（144）微分方程式的積分，故（154）謂爲 Schrödinger 方程式的形式的解。

（151）之第三式

$$\alpha_t=exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right)\alpha\ exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) \qquad (V-155)$$

係 Heisenberg 方程式 (149) 的積分 (此甚易證明，因 $H exp\left(\frac{iH}{\hbar}t\right)=exp\left(\frac{iH}{\hbar}t\right)H$，故 $H_t=H$)。

設在 (144) 式中之 $|\Psi(0)>$，係 H 的本徵向量，

$$H|\Psi(q,0)>=E|\Psi(q,0)>, \qquad (V\text{-}156)$$

E 係本徵值，則 (144) 式乃成

$$|\Psi(q,t)>=exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)|\Psi(q,0)> \qquad (V\text{-}157)$$

此乃"穩定態"，與 (V-98) 式同。

Heisenberg 觀與古典力學有形式上相同處甚多。(149a)，(150) 之解 (155)，係 α_t 與 α_0 間的一么正變換。如 t 係無限小 δt，則 $\alpha_{\delta t}$ 與 α_0 係一無限小變換，此與古典力學中變數 q，p 或任何函數 F 的正則變換關係相同*，

$$\frac{dF}{dt}=(F,H)+\frac{\partial F}{\partial t}, \qquad \frac{dq}{dt}=(q,H), \qquad \frac{dp}{dt}=(p,H) \qquad (V\text{-}158)$$

量子力學的么正變換，與古典力學的正則變換相應。

5. Einstein 氏與 Copenhagen 派哲學觀點的分歧

本章第 1 節曾總結量子力學的物理基礎及 Bohr 與 Heisen-berg——所謂哥本赫根學派——的哲學觀點。由 Einstein-de Broglie 關係，引致測不準原理，亦由此而引起幾率的解釋。第

* 參看本書第一册古典動力學乙部第四章第5節。

2節詳述根據這些基本觀念而建立的量子力學的數學結構。這部量子力學，在發展早期的一二年間，即在原子及分子結構問題的應用上，獲得可謂完全的成功，至目前止，他在金屬，核子的物理領域，雖亦未解決所有的問題，但亦未遇有原則上"不適用"的困難。

但早在量子力學發展的初年——1927年測不準原理與哥本赫根哲學觀點建立時——，愛恩斯坦對測不準原理，即持猶疑的觀點。他先後的提出些假想的實驗，想超越測不準原理$\Delta x\Delta p\simeq h$的限制，但 Bchr 每次都能根據 Einstein -de Broglie 關係，反證了那假想的實驗*。
愛恩斯坦後來接受量子力學系統的內在的邏輯上的完整性，但一直到他死（1955年），他不能接受量子力學的哲學觀點和解釋。

在上文（見(V-47)式下文），曾知由於 p，Q 之不對易，p，Q 不能有共同之本徵向量，（亦即謂波函數 Ψ 不能同時係 p，q 的函數）。

Einstein, Poldosky 與 Rosen 於1935年有一篇論文，題爲："量子力學的描述，是完全嗎？"他們的出發點，是他們對一個物理的理論的一個要求，以爲一個完整的理論，應包括所有的"物理的實質" (physical realities)。他們的物理的實質，係指凡可以觀察度量的性質。因 p 和 q 皆是可以準確量定的，故他們

---

* 最後的一個假想實驗，是將一個放射性原子（核），置於一密封箱中，箱置天秤上，"同時"秤箱的重及量放射線離箱的竅的時間。經長思後，Bohr 終能引用愛恩斯坦的（廣義相對論的）"引力"理論，答覆了這個難題。愛恩斯坦不得不承認，如接受了 Einstein-de Broglie 關係，則不能超越測不準原理的限度。

以爲一個完整的理論，二者皆應包納於其中，目前的量子力學，Ψ 祇能是 q 的函數 $\Psi(q,t)$ 或祇是 p 的函數 $\phi(p,t)$，故他們以爲是未對物理的實質作完全的叙述。

關於量子力學的幾率的基本內在性的假設，愛恩斯坦亦不能接受。他的信念是自然界一切都是有確定性的；“上帝不會擲骰子的”。他以爲量子力學的幾率性的解釋，應和古典物理的氣體運動論或統計力學的相同，是由於處理極大數目的分子時，不用個別分子的座標與動量變數，而去取平均值時引入幾率觀念而來的。

總結起來，Einstein 對量子力學的不滿，是因爲對物理的理論的要求，和哥本赫根學派的不同；他以爲自然界所遵守的定律是古典的，確定的；以爲目前的量子力學的數學結構，可能是一個目前未知的一個理論的一種“平均”的，“近似”的形式，這是他的對科學的哲學，態度；他追求一個理想目標，是確定的，對物理的實質有完全叙述的理論。

但他所冀求的“統計性”的幾率解釋，雖在與實驗結果比較時，和量子力學所假定的“基本內在性”的觀點無別，但在基本上，則這兩個解釋大不同。按統計性的解釋（如氣體運動論的），則幾率觀念的基層，有個別分子的座標 q 與動量 p 的存在。如量子力學的幾率，亦係統計性的，則這隱含着有些目前未知的基層變數的存在（所謂隱藏的變數 hidden variables），目前的幾率，乃對這些隱藏變數作某種平均的結果。

幾十年來，曾有物理學家，企圖尋覓某些隱藏變數以建立一

個新的量子力學，但尚未有成功的。又按 von Neumann 的書“量子力學的數學基礎”（德文原著），在關於 Hilbert 空間的某些條件情形下，目前的量子力學的數學結構，是不能容有隱藏的變數的存在的。這或强示如引入隱藏的變數，則併目前量子力學的結構形式，亦需變更之。

Bohr 對愛恩斯坦所提出的批評，都有答案。他的“法寶”，是量子力學本身，在邏輯上的完整一致性。他以爲量子力學的基礎，是 Einstein-de Broglie 關係對我們的觀念——甚至知識——的限度。凡超出這個限度（所謂互補原理，測不準原理），便是沒有物理上的意義的。他以爲準確的知道 p 動量，便根本不能同時的知道 q 座標。故雖 p，q 各自個別的可以準確的量定，但如已知 p 而問 q 之值，是沒有意義的。總結 Bohr 的立場，是凡在量子力學的基本假定範圍以內的問題，量子力學皆有答案；但如超出上述的限度的問題，則根本是沒有意義的問題，是不應提出來的問題。

Bohr 在許多文章和講演中，對愛恩斯坦的對量子力學的感到不滿足，一再的重覆申述的，是量子力學本身的邏輯上一致性，而似未能握着愛恩斯坦的要點。愛恩斯坦不再企圖發現量子力學本身的矛盾，而是在申述他對物理學理論的哲學觀點——他所希望的物理學理論的性質。Bohr 的爭辯，頗似站在歐克里氏幾何的公理上，堅拒建立非歐幾何的企圖然。

對量子力學的哲學觀點和哥本赫根學派的態度，持有不同程度的異見的，愛恩斯坦之外，尙有多位在量子論，量子力學的創

立和發展有極大貢獻的物理學家，如 Planck, de Broglie, Schrödinger 等。愛恩斯坦早年是創立劃時代性的新物理觀念的首一人——相對論的對時空觀念的分析，電磁場的量子化。惟中年却回到古典物理觀念的懷抱。這是他的哲學觀點的改變。許多哥本赫根學派的物理學者，亦僅知量子力學自身的"能自完其說"，但基此而譏笑愛恩斯坦，是未明愛恩斯坦的冀求，是基於一不同的哲學態度也。

6. 密度矩陣——純態及雜態

按本章第 2 節第 III 基本假定 (V-67)，我們見量子力學的基本假定之一，乃係一內在性的、基本性的機率性（見 (V-70) 式下文)。此機率性係對每一個原子（或分子，或任何一個簡單系統）而言的，非如古典物理中所引入的機率觀念，乃因處理一個大數目的原子（如氣體中的許多分子）而來的。上節中我們曾述愛恩斯坦不能接受這個內在的、基本性的機率假定；他以爲量子力學的機率性，應看作和古典物理的統計性的機率，有相同的意義。這個觀點隱含有所謂隱藏的變數的存在，但這是和目前的量子力學系統的內在邏輯完整性有衝突的。

(1) 純態與雜態

但我們所處理的物理系統，確非永是一個原子，而常係數目很大的原子（或分子）。故在量子力學中，我們亦有"統計性的機率"的問題，如古典物理中的氣體運動論然。爲闡明此點，試取

一個由N個原子構成的系統。我們如確知每個原子皆在同一態$|p>$（或一以$\Psi(p)$表之），則按量子力學的第 III 假定，量一物理量Q所得的值（預期所得之值）爲

$$<p|Q|p>$$

設$|n>$爲某 Hermitian 算符的全集本徵向量，並設*

$$|p>=\sum_n C_n^{(p)}|n>, \qquad \text{(V-159)}$$

則

$$<Q>_p \equiv <p|Q|p>=\sum_{n,m} C_n^* C_m <n|Q|m>$$

$$\text{(V-160)}$$

此處的$<n|Q|m>$ 和$|p>$是無關的。

如$|n>$即係Q的本徵向量，則*

$$|p>=\sum_k C_k|q_k>, \quad C_k=<q_k|p>, \qquad \text{(V-161)}$$

$$<Q>_p \equiv <p|Q|p>=\sum_k |C_k|^2 q_k \qquad \text{(V-162)}$$

凡此皆通常量子力學熟知的結果（見（V-70）式）。可按（V-159）式展開的態$|p>$，稱曰"純態"（pure state）。$\sum_k |C_k|^2$乃$|p>$態在$|q_k>$態的機率，

$$\sum_k^n |C_k|^2=1 \qquad \text{(V-163)}$$

玆設N個原子的態各不同，且我們無充分的資據，得知各原子的態。我們不能以一個態向量表此系統的態，換言之，我們不

* （V-159），（V-160）對 n 之和，可能伸展至全集的$|n>$或$|q>$，但亦可能不需用全集的$|n>$或$|q>$，視$|p>$態而定。（V-160），（V-162）的指數 p，乃"純"之意。

能以（V-159）或（V-161）式表此系統的態，而祇能以下式表 Q 的平均值：

$$<Q>_m=\sum_p w_p<p|Q|p> \qquad \text{(V-164)}$$

此式中的 $<p|Q|p>$ 乃（V-160）式中的純態預期值 $<Q>_p$，w_p 乃系統的態爲純態 $|p>$ 的機率，

$$w_p\geq 0,\quad \sum_p w_p=1 \qquad \text{(V-165)}$$

$<Q>_m$ 的指數 m，乃示系統的態非一純態 $|p>$，而係所謂"雜態"（mixed state）。

（V-162）式中的機率 $|C_n|^2$，和（V-164）式中的機率 w_p，意義和來源皆不同。前者係量子力學的內在的機率；後者則係來自系統的數目很大的原子（或分子，粒子），（164）式的平均，略如古典統計力學裡的對系綜（ensemble）的平均。

(2) 密度算符與密度矩陣

茲定義密度算符（density operator）ρ 如下：

$$\rho=\sum_p w_p|p><p| \qquad \text{(V-166)}$$

按（159），

$$=\sum_p w_p\sum_{n,m}C_n^{*(p)}C_m^{(p)}|m><n| \qquad \text{(V-167)}$$

密度矩陣（density matrix）的定義乃

$$<m|\rho|n>=\sum_p^N w_pC_n^{*(p)}C_m^{(p)} \qquad \text{(V-168)}$$

$$=\sum_p w_p<m|p><p|n> \qquad \text{(V-168a)}$$

由此式，得見密度矩陣有 N^2 個複數

由 (168a)，可證明 ρ 為一 Hermitian 算符:

$$<m|\rho|n>^*=\sum_p^n w_p<m|p>^*<p|n>^*$$

$$=\sum_p w_p<n|p><p|m>$$

$$=<n|\rho|m> \qquad \text{(V-169)}$$

此 Hermitian 性使密度矩陣祇有 N^2 個實數。

如系統的態係純態，即 $w_p=1$，則 (166)，(167) 簡化為

$$\rho_p=|p><p| \qquad \text{(V-170)}$$

$$=\sum_{n,m} C_n^* C_m|m><n|$$

$$<m|\rho_p|n>=<m|p><p|n>=C_n^*C_m \qquad \text{(V-170a)}$$

$$=<n|\rho_p|m>^*。$$

(3) 對角和

定理:

$$<Q>_m=Tr(\rho Q) \qquad \text{(V-171)}$$

證:

$$Tr(\rho Q)=Tr\sum_p w_p(|p><p|Q)$$

$$=Tr\sum_p w_p|p><p|p><p|Q$$

$$=Tr\sum w_p|p><p|Q|p><p|$$

$$=Tr\sum w_p<p|Q|p>|p><p|$$

$$=\sum w_p<p|Q|p>Tr(|p><p|)$$

$$=\sum w_p<p|Q|p><p|p>$$

$$= <Q>_m \quad (\text{用 } (164))$$

如系統之態係一純態，則

$$w_p = 1 \tag{V-173}$$

故（171）定理仍成立

$$<Q>_p = T_r(\rho_p Q)。 \tag{V-174}$$

(4) **歸一化**

由（171），使 $Q=1$，即得

$$T_r \rho = 1, \tag{V-175}$$

或由（168），

$$T_r \rho = \sum_n <n|\rho|n>$$

$$= \sum_p w_p \sum_n^N |C_n^{(p)}|^2$$

$$= \sum_p w_p = 1 \quad (\text{用 } (163), (165))$$

此歸一化關係（175）使 $<n|\rho|m>$ 由 N^2 個實數減至 N^2-1 個獨立實數。

---

* 如用（168）式，則上證如下：

$$Tr(\rho Q) \quad Tr \sum w_p \sum_{n,m} C_n^* C_m |m><n|Q$$

$$= Tr \sum w_p \sum_{n,m} \sum_k C_n^* C_m |m><n|Q|k><k|$$

$$= Tr \sum w_p \sum_{nm} \sum_k C_n^* C_m <n|Q|k>|m><k|$$

由

$$Tr|m><k| = <k|m>|\delta_{mk},$$

故

$$T_r (PQ) \equiv \sum_p w_p \sum_m \sum_n C_n^{*(p)} C_m^{(p)} \langle n|Q|m\rangle$$

$$= \langle Q\rangle_m \quad (\text{按 } (160)) \tag{V-172}$$

(5) ρ^2 及純態的條件

由 (166),

$$\rho^2=(\sum_p w_p|p><p|)(\sum_{p'} w_{p'}|p'><p'|)$$

$$=\sum_{p'p'} w_p w_{p'}|p><p|p'><p'|$$

$$=\sum_p w_p^2|p><p| \qquad (V-176)$$

此顯與 ρ 不相等。

$$Tr\rho^2=\sum_p w_p^2 \sum_n <n|p><p|n>$$

$$=\sum_p w_p^2 \sum_n^N |C_n^{(p)}|^2$$

$$=\sum_p w^2{}_p \qquad \text{用 (163),} \qquad (V-177)$$

$$\leq 1 \qquad \text{用 (165)} \qquad (V-177a)$$

如態係純態，則 $w_p=1$,

$$\rho_p^2=(|p><p|)(|p'><p'|)$$

$$=|p><p|$$

$$=\rho_p \qquad (V-178)$$

且
$$Tr\rho_p^2=Tr\rho_p$$

$$=1 \text{ (見 (175)} \qquad (V-179)$$

由 (174),

$$<Q>_p=Tr(\rho_p Q)$$

即

$$<k|Q|k>=\sum_{n,m}<m|\rho_p|n><n|Q|m>。$$

(V-180)

如我們用一使 ρ_p 成一對角矩陣的基 *ket*，則（180）式可以

$$<m|\rho_p|n>=\delta_{mk}\delta_{nk} \tag{V-181}$$

滿足之，即

$$<m|\rho_p|n>=\begin{vmatrix} 0 & & & & & & \\ & 0 & & & & & \\ & & \ddots & & & & \\ & & & 0 & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & 0 & \\ & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & 0 \\ & & & & & & & & 0 \end{vmatrix} \tag{V-182}$$

此 ρ 的本徵值，有一個爲 1，其他皆爲零。（178），（179）及（182）三個關係之一，皆係純態的必需及充足條件。

(6) 密度矩陣及雜態的物理解釋

由（168），即得

$$<n|\rho|n>_m=\sum_p w_p|<p|n>|^2=\sum w_p|\Psi_n^{(p)}|^2$$

$$=\sum w_p|C_n^{(p)}|^2 \tag{V-183}$$

故 $<n|\varphi|n>$ 乃該系統在態 $|n>$ 的機率，此機率的意義，乃係統計性的，如古典統計力學的系綜機率然。

如我們確知系統中 N 個原子皆同在一個態 $|p>$，則此系統謂爲在一純態 $|p>$，如是 $w_p=1$，

$$<n|\rho|n>_p=|<p|n>|^2$$

$$=|\Psi_n^{(p)}|^2。 \tag{V-184}$$

此乃通常習見的結果。

雜態及密度矩陣的意義，可闡述如下：設有一封閉系統 S，內有次系統 $S_1(x)$ 爲其一部分。x 爲 S_1 中的變數；x，ξ 爲整

個系統 S 的變數。由於 x 與 ξ 間的交互作用，S 的態 $\Psi(x, \xi)$ 不能表以下式

$$\Psi(x, \xi) = \Phi(\xi)\varphi(x)。 \tag{V-185}$$

如 $\varphi_n(x)$ 係一（全集的對易的）物理量 n 的全集本徵函數，則 $\Psi(x, \xi)$ 祇可表以下式

$$\Psi(x, \xi) = \sum_n \Phi_n(\xi)\varphi(x), \tag{V-186}$$

此處對 n 之和，包括對連續 n 的積分。

設一物理量（算符）Q，祇運作於 x 變數。則 Q 的預期值（平均值）將爲

$$\begin{aligned} <Q> &= \int\int \Psi^*(x, \xi) Q(x) \Psi(x, \xi) dx d\xi \\ &= \sum_{n, m'} \int \Phi_n^*(\xi) \Phi_{n'}(\xi) d\xi \int \varphi_n^*(x) Q \varphi_{n'}(x) dx \end{aligned} \tag{V-187}$$

玆定義 ρ 算符爲

$$\rho_{n'n} \equiv <n'|\rho|n> = \int \Phi_n^*(\xi) \Phi_{n'}(\xi) d\xi \tag{V-188}$$

則

$$\begin{aligned} <Q> &= \sum_{n, n'} <n'|\rho|n><n|Q|n'> \\ &= Tr(\rho Q) \end{aligned} \tag{V-189}$$

此乃即（170）式．故密度矩陣（168），其意義之一，乃（188）式式。(188) 乃密度算符 ρ 在 n－表象的矩陣元素。

ρ 亦可以 x－表象表之如下。(187) 式可寫作下式

$$<Q> = \int dx Q(x) \Big[\int \Psi^*(\xi, x') \Psi(\xi, x) d\xi \Big]_{x'=x}$$

(V-190)

玆定義 $\rho(x, x')$ 如下:

$$\rho(x, x') \equiv \int \Psi^*(\xi, x') \Psi(\xi, x) d\xi$$

$$= \sum \int \Phi_n^*(\xi) \Phi_{n'}(\xi) d\xi \ \varphi_n^*(x) \varphi_{n'}(x')$$

由 (188),

$$= \sum_{n, n'} <n'|\rho|n> \varphi_n^*(x) \varphi_{n'}(x')$$

$$= \sum_{n, n'} \rho_{n'n} \ \varphi_n^*(x) \varphi_n{}'(x') \qquad \text{(V-191)}$$

$\rho(x, x')$ 乃 ρ 在 x 一表象的矩陣元素。(190) 乃成

$$<Q> = \int dx Q(x) \rho(x, x')|_{x'=x} \qquad \text{(V-192)}$$

此式可寫作

$$= \int \int Q(x) \rho(x, x') \delta(x' - x) dx dx' \qquad \text{(V-193)}$$

如 $Q(x)\delta(x'-x)$, Q 在 x 一表象的距陣元素, 寫作下式

$$Q(x)\delta(x'-x) = <x'|Q|x>, \qquad \text{(V-194)}$$

則

$$<Q> = \int \int \rho(x, x') <x'|Q|x> dx' dx$$

(V-195)

$$= Tr(\rho Q)$$ 亦 (189) 式也。

如 S 系統中之 ξ 與 x 變數間無交互作用, 則 (186) 爲一純態 (185)

$$\Psi(\xi, x) = \Phi_n(\xi) \varphi_n(x)$$

按（182）式，（191）成

$$\rho(x,x')=\varphi_n{}^*(x')\varphi_n(x) \qquad \text{(V-196)}$$

(7) ρ 的變換特性

設Q經一么正變換U成 Q'，ρ 經同一變換爲 ρ'

$$Q'=U^+QU, \qquad \text{(V-197)}$$

$$\rho'=U^+\rho U, \qquad \text{(V-198)}$$

則由（171），

$$\begin{aligned}<Q'>_m&=Tr(\rho'Q')\\&=Tr(U^+\rho UU^+QU)\\&=Tr(U^+\rho QU)\\&=Tr(\rho Q) \quad \text{按第一章定理（十），}\\&=<Q>_m \qquad \text{(V-199)}\end{aligned}$$

反之，由（197）變換及$<Q'>_m=<Q>_m$，即得ρ之變換（198）。

(8) 量子 Liouville 方程式

玆取一個非穩定態（即與時而變）的系統。故（161）式乃

$$|pt>=\sum C_n^{(p)}(t)|q_n>, \qquad \text{(V-200)}$$

或以 x－表象的表，

$$\Psi^{(p)}(t)=\sum C_n^{(p)}(t)\Psi_n(x) \qquad \text{(V-201)}$$

由（168）式（用（188）式的 $\rho_{mn}\equiv<m|\rho|n>$寫式），

$$\rho_{mn}(t)=\sum_n w_p C_n^{*(p)}(t)C_m^{(p)}(t) \qquad \text{(V-202)}$$

由 Schrödinger 方程式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi^{(p)}}{\partial t}=H\Psi^{(p)},\tag{V-203}$$

卽得

$$i\hbar\frac{\partial C_m^{(p)}}{\partial t}=\sum_n<m|H|n>C_n^{(p)}\tag{V-204}$$

$$<m|H|n>=\int\Psi_m^*H\Psi_n dx\tag{V-205}$$

由（202），

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho_{mn}&=\sum_p w_p\left(\frac{\partial C_n^{*(p)}}{\partial t}C_m^{(p)}+C_n^{*(p)}\frac{\partial C_m^{(p)}}{\partial t}\right)\\&=\frac{1}{i\hbar}\sum_p w_p\Big[-\sum_k<n|H|k>^*C_k^{*(p)}C_m^{(p)}\\&\qquad+\sum_k C_n^{*(p)}<m|H|k>C_k^{(p)}\Big]\\&=\frac{1}{i\hbar}\sum_k\Big[-<k|H|n>\rho_{mk}+<m|H|k>\rho_{kn}\Big]\\&=\frac{1}{i\hbar}(H\rho-\rho H)_{mn}\end{aligned}\tag{V-206}$$

如用第一章（I-64）式的量子 Poisson 括弧

$$[A,B]\equiv\frac{1}{i\hbar}(AB-BA),\tag{V-207}$$

則（206）式可寫爲一矩陣 ρ_{mn} 的方程式

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=[H,\rho]\tag{V-208}$$

此方程式與古典力學及統計力學的 Liouville 方程式同形。* Liouville 方程式係表示穩定系綜（ensemble）密度 ρ 的守恆。

---

* 見本書第一册古典動力學，乙部第四章第 3 節，及第五册熱力學、氣體運動論與統計力學，第十四章第 4 節。

按 Heisenberg 方程式 (V-150),

$$\frac{d\rho}{dt}=[\rho,H]+\frac{\partial\rho}{\partial t}$$

$$=0,\ \text{按 (208)}$$

故 (208) 係 Liouville 方程式的量子力學形式。其對時變數 t 的逆轉有不變性。此乃因 Schrödinger 方程式 (203) 對 $t\rightarrow -t$ 運作,*有不變性也。古典統計力學的 Liouville 方程式對 $t\rightarrow -t$ 運作有不變性,乃係來自古典力學運動方程式的對時可逆性也。

如 (201) 式中之 $\Psi_n(x)$, 係 H 的本徵函數,則 (206) 式可簡化爲

$$\frac{\partial\rho_{mn}}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}(E_m-E_n)\rho_{mn}(t), \qquad \text{(V-210)}$$

E_m, E_n 係 H 之本徵值,此式之解爲

$$\rho_{mn}(t)=\rho_{mn}(0)exp(-i(E_m-E_n)t/\hbar) \qquad \text{(V-211)}$$

(9) 密度矩陣與巨觀過程的不可逆性

(206) 或 (208) 式對時變數 t 的逆轉 $t\longrightarrow -t$, 有不變性,已如前述,故問題乃係如何以 (206) 方程式描述一個系統 (例如氣體) 的巨觀性質的不可逆性。這問題實和以古典 Liouville 方程式應用於這個系統的相同。關於後者,可參閱本書第五册熱力學,氣體運動論與統計力學——尤其末章——的研討。

關於 (206) 的量子密度矩陣方程式,此處不擬闡述。讀者

---

* 對下述運作 (所謂 Wigner 的時逆轉)

$t\longrightarrow -t$, 及取 (203) 式的共軛複數, (V-209)

Schrödinger 方程式有不變性。可參閱作者一文, Am. Jour. phys **26**, 568, (1958).

可參閱作者與 Rivier 氏于 Helvetica Physica Acta **34**, 661 (1961)，一文，或作者的 Kinetic Equations of Gases and Plasmas, (1966)，一書的第一章第 2 節。

雜態及密度矩陣觀念，創自 V. Neumann, 見 Göttingen Nachr. 245, 273 (1927)；P.A.M. Dirac, 見 Proc. Camb. Phil. Soc. **25**, 62 (1929)； **26**, 376； **27**, 240 (1930)。參考文獻如下:

v. Neumann, Math. Found. of Quan. Mech.

u. Fano, Rev. Mod. Phys, **29**, 74 (1957)

ter Haar, Rep. Prog. Phys. **24**, (1961)

P. Roman, Advanced Quantum Mechanics.

7. 表象論——度量論

量子力學引入物理系統的"態"，和"物理量"的觀念，已見本章第 2 節。我們已先後的述過關於態和物理量的定義，假設，和結果。在繼續補充前此未討論及處之前，爲方便計，我們將簡要的總結若干點。

(1) 凡我們能觀察、度量的物理量（稱爲 observable)，係以 hermitian（或稱"實數的"）算符表之；這些算符有線性的性質，俾量子力學的數學遵守（在古典物理學中若干部門我們所熟識的）重疊原理。

(2) 一個物理系統的"態"，是以一個無限維次的空間的向量

表之（所謂 Hilbert 氏空間)。表物理量的算符乃運作於這空間的向量的。一般言之，一物理量 A 施於一態（向量）$|c>$ 將使態變爲 $|a>$，

$$A|c>=a_i|a>, \tag{V-212}$$

唯有當 A 施於 $|a>$ 態時始不改變此態

$$A|a>=a_i|a> \tag{V-213}$$

這數學的關係的物理意義乃如下：我們度量 A，我們將得一個値 a_i；量的結果是將該系統置於態 $|a_i>$。

如我們隨著在該系統再作該物理量 A 的度量，則我們必將再獲 a_i 之値。

惟如我們量另一物理量 B，則結果爲何呢？量子力量的基本假設的答案如下：

(3) 如 B 算符和 A 有對易關係

$$BA-AB=0 \tag{V-214}$$

則 A，B 有共同的本徵態

$$A|a_1b_1>=a_1|a_1b_1>, \tag{V-215}$$

$$B|a_1b_1>=b_1|a_1b_1> \tag{V-216}$$

如

$$AB-BA\neq 0, \tag{V-217}$$

則 A、B 不能有共同的本徵態。

上述數學的結果的物理意義乃如下：我們先量 A，如得 a_1 値，再繼續的量 A 將仍必得 a_1 値惟如量 A 後繼量 B，所得結果將視 B 而定。如 A，B 對易如（214)，則將得値 b_1。此後再作 A 或 B 的度量，皆必係 a_1 與 b_1。換言之，如 A，B 對易如

(214)，則 A，B 的度量不影響此系統的"態" $|a_1b_1>$ 。

如A，B不對易如 (217)，則量A得值 a_1 後，再量B則將獲一值 b_2，再隨之量 A，將不復得 a_1 而爲另一值 a_2，再量B將獲一值 b_3，餘類推。換言之，A 與B "互不相容"；如度量已知 A 之值，則不能確知量 B的結果，祇能知各可能值 b_1，b_2，b_3，…出現的機率而已。

此是由量子力學基本假設得來的度量理論。

(4) 我們已引入了"變換"觀念 (第五章第 2(4)，(6) 及第 3 節，及第一章第 6 節)，由一個表象(如 Schrödinger 或 q 表象；或 (213) 式的 A一表象) 以么正變換至另一個表象 (如動量表象，或 $B|b_k>=b_kb_k>$ 的B表象)。

這個變換理論，(量子力學的最基礎部分之一) 的重要，是因爲量子力學的物理量不全遵守對易關係。我們由本章和前數章的闡述，應已有某程度的瞭解的。

(5) 我們再從"表象"的觀點，看一個系統的態的問題。

上文已引入兩個對易物理量A，B的共同"態" $|ab>$ 的觀念。一個物理系統可能有多個互相對易的物理量α，β，γ，…，故有他們的共同本徵態 $|\alpha_1\beta_2\cdots>$。

我們引入"一個全集的互相對易物理量"的觀念。他的定義是基於下列的條件:

(i) 如 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots$互相對易，其共同本徵態爲 $|s>$，

$$\alpha|s>=a|s>, \qquad \beta|s=b|s> \qquad \text{(V-216)}$$

則任何函數 $f(\alpha,\beta,\delta,)$ 將有

$$f(\alpha,\beta,\delta,\cdots)|s> = f(a,b,c,)|s> \qquad \text{(V-217)}$$

(ii) 如 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots$ 乃一集互相對易之物理量，此外更無其他與其皆對易而又非 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots$ 的函數的物理量存在，則此集謂爲一全集的對易物理量 (a complete set of commuting observables)

(iii) 如 $|s>$ 係一全集對易量的本徵態，且如任意一 $ket|p>$ 可表爲

$$|p> = f(\alpha,\beta,\cdots)|s> \cdot \qquad \text{(V-218)}$$

(218) 式的 $f(\alpha,\beta,\cdots)$ 可稱爲 $|p>$ 的表。此表係唯一的。如有 f_1, f_2 兩函數

$$|p> = f_1|s>, \qquad |p> = f_2|s>, \qquad \text{(V-219)}$$

則

$$(f_1 - f_2)|s> = 0 \qquad \text{(V-220)}$$

設另一任意 $|Q>$. 亦猶 (218),

$$|Q> = g(\alpha,\beta,\cdots)|s> \cdot \qquad \text{(V-221)}$$

因

$$gf - fg = 0 \qquad \text{(V-222)}$$

故

$$(f_1 - f_2)|Q> = g(f_1 - f_2)|s>$$
$$= 0 \quad (\text{按 (220)}) \qquad \text{(V-223)}$$

因 $|Q>$ 係任意的，故 $f_1 = f_2$

(iv) 設一物理量W，與 $\alpha,\beta,\gamma,\cdots$集皆對易。使

$$W|s> = F(\alpha,\beta,\cdots)|s> \qquad \text{(V-224)}$$

取 $|p>$ 如 (218)

$$\begin{aligned} W|p> &= Wf|s> \\ &= fF|s> \\ &= Ff|s> \\ &= F|p> \end{aligned}$$

故

$$W = F(\alpha, \beta, \cdots) \qquad \text{(V-225)}$$

此乃謂任何與 $\alpha, \beta, \gamma, \cdots$ 對易的量 W，務爲 $\alpha, \beta, \gamma, \cdots$ 的一個函數。故 $\alpha, \beta, \gamma, \cdots$ 構成一全集。

(v) 此"全集"的觀念，係古典物理所無的。例如氫原子的電子。按量子力學，全集的對易"變數"有三，相應於(1)能量，(2)角運動量，(3)繞某一軸的角動量分量，及其共同本徵態的三個量子數 n, l, m

$$|n, l, m> = R_{lm}(r) P_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

按古典物理，則一個動力態有六個變數 $r, \theta, \varphi, p_r, p_\theta, p_\varphi$

(vi) "表象"顯係由所採的物理的算符而定。玆以一維簡諧振盪爲例。我們通常採 Schrödinger（即係坐標 x）表象，座標 x 一個變數即構成一個全集。如採動量表象亦然。

惟另一種表象，則變數非 hermitian 算符（亦即非 Dirac 稱爲 observable 的）。例如 Fock 表象，詳見第二章習題 3 的一維簡諧振盪系統（又參看第四章附錄戊）。

前一類的表象，適宜於原子，分子等系統；後一類的表象如 Fock 的，則適宜於量子化的場的系統，其量子的數目是極大且無固定値的。場的量子化方法，將於本書第七册第八章中述之。

習題

1.　空間平移的 d_x 算符（見（V-114）式）爲

$$d_x = -\frac{i}{\hbar} p_x$$

證此算符的本徵函數爲（參閱（V-127）式）

$$e^{ikx} u_k(y,z)$$

證此函數亦係 p_x 本徵値爲 $\hbar k$ 的本徵函數。

2.　設一金屬晶體的單位格（unit cell），可表以三矢量 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$。一個電子的 Hamiltonian 爲

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}),$$

$$V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r} + n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3), \quad n_1, n_2, n_3 = \text{整數}$$

$$= \text{週期性的位能}$$

證明H與平移算符D_{a_1}，D_{a_2}，D_{a_3} 對易，即

$$D_{a_i} V(\boldsymbol{r}) f(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) D_{a_i} f(\boldsymbol{r})$$

$$D_{a_i} \nabla^2 f(\boldsymbol{r}) = \nabla^2 D_{a_i} f(\boldsymbol{r})$$

證

$$D_{a_j} \Psi_k(\boldsymbol{r}) = exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_j)\Psi_k(\boldsymbol{r}),$$

$$\Psi_k(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_k(\boldsymbol{r})$$

3.　在一圓心對稱的力場，證明轉移算符，例如 D_α（繞 z- 軸轉的角爲 α），與 Hamiltonian 對易，

$$D_\alpha V(r) f(r,\theta,\varphi) = V(r) D_\alpha f(r,\theta,\varphi - \alpha)$$

證明無限小的 α 的算符

$$d_{\delta\varphi}=-\frac{i}{\hbar}M_z$$

出。對易關係，證明 M_x，M_y，M_z 及 $M^2=M_x^2+M_y^2+M_z^2$ 皆與H對易。

4. 一電子在一金屬中作一維的自由運動，其 Hamiltonian 為

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}。$$

其波函數為

$$\phi(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx},\quad k=\frac{2\pi n}{L},\quad n=\text{整數}$$

設有一週期性微擾

$$V(x)=V(x+a)=\sum_n V_{\frac{2\pi n}{a}}exp\left(\frac{2\pi in}{a}x\right)$$

試計算（至第二階）此微擾的效應。在何點 x 此微擾法不適用？求在這些點的正確零階波函數，及此系統之能態譜。

附註：（V-121）式之平移算符 $D_{x'}$ 與 Hamiltonian 對易。

第六章

微擾理論——穩定系統

Schrödinger 方程式係

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi \quad (\text{見 (V-94)}) \tag{VI-1}$$

如假定 $\Psi(r,t)$ 可寫作下式

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\phi_n^{(r)}(\mathbf{r})e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \tag{VI-2}$$

則得

$$H\phi=E\phi \tag{VI-3}$$

此方程式與時間 t 無關，$|\Psi^*\Psi|=|\phi^*\phi|$ 亦與 t 無關，故 Ψ 稱爲穩定態函數。(VI-3) 之本徵值問題，第四章已述幾個例，如諧振盪，(§2, (5))，有心力場 (§4)，氫原子 (§5)，角動量(§6)，這些問題的本徵值皆可正確計算求得的。惟有許多的問題，其波動方程式 (VI-3) 是不能正確的求解的。在此情形下，我們用微擾理論 (perturbation theory) 法求近似解。本章將述此類問題。

另一類的問題，則係與時間 t 有關的問題。設 (VI-1) 中當 $H=H_0$ 時，Ψ 之穩定態爲

$$\Psi^\circ(\mathbf{r},t)=\phi_n{}^\circ exp\left(-\frac{iE_n{}^\circ}{\hbar}t\right), \tag{VI-4}$$

$$(H_0-E_n{}^\circ)\psi_n{}^\circ(\mathbf{r})=0 \qquad \text{(VI-5)}$$

如H改變為 H_0+H_1，則該系統之態亦將改變。此類問題，亦需用微擾理論法研討之。見下文第七章。

1. 微擾理論——非簡併系統

設一系統之 Hamiltonian 算符為H，其本徵值 E_n* 乃波動方程式 (VI-3) 之本徵值。設 (VI-3) 無法得數學的正確解，而另一系統 H° 則可正確解，

$$H_0\Psi_n{}^\circ=E_n{}^\circ\Psi_n{}^\circ \qquad \text{(VI-5)}$$

玆假定H與H_0之差別 $H-H_0$，遠小於H_0，或

$$H=H^\circ+\lambda H^{(1)}+\lambda^2H^{(2)}+\cdots\cdots \qquad \text{(VI-6a)}$$

λ為一小參數，更假定E，Ψ 亦與 E°，Ψ° 相差甚微，

$$E_n=E_n{}^\circ+\lambda E_n{}^{(1)}+\lambda^2E_n{}^{(2)}+\cdots\cdots \qquad \text{(VI-6b)}$$

$$\Psi_n=\Psi_n{}^\circ+\lambda\Psi_n{}^{(1)}+\lambda^2\Psi_n{}^{(2)}+\cdots\cdots \qquad \text{(VI-6c)}$$

以 (VI-6a, b, c) 代入 (VI-3)，因參數λ係在 $0\leq\lambda\leq1$ 間可有任意值，故

$$\lambda^\circ: \qquad H^\circ\Psi_n{}^\circ=E_n{}^0\Psi_n{}^0 \qquad \text{(VI-5)}$$

$$\lambda^1: \qquad H^{(1)}\Psi_n{}^\circ+H^\circ\Psi_n{}^{(1)}=E_n{}^{(1)}\Psi_n{}^\circ+E_n{}^\circ\Psi_n{}^{(1)}, \qquad \text{(VI-7)}$$

$$\lambda^2: \qquad H^{(2)}\Psi_n{}^\circ+H^{(1)}\Psi_n{}^{(1)}+H^\circ\Psi_n{}^{(2)}=E_n{}^{(2)}\Psi_n{}^\circ+E_n{}^{(1)}\Psi_n{}^{(1)}+E_n{}^\circ\Psi_n{}^{(2)}, \qquad \text{(VI-8)}$$

---

* H可有數個自由度，故穩定態之能 E_n，可需數個量子數定義之。故此處之n，乃代表所有之量子數，如 $n=n(n,k,m)$。

餘類推。零級近似值 E_n°, Ψ_n° 是假定已知的。第一級近似值 $E_n^{(1)}$, $\Psi_n^{(1)}$ 可計算如下: 使 $\Psi_n^{(1)}$ 及 $(E_n^{(1)}-H^{(1)})\Psi_n^\circ$ 按 Ψ_i° 全集展開

$$\Psi_n^{(1)}=\sum\int A_{ni}\Psi_i^\circ, \tag{VI-9}$$

$$(E_n^{(1)}-H_i^{(1)})\Psi_n^\circ=\sum\int B_{ni}\Psi_i^\circ \tag{VI-10}$$

$\sum\int$ 乃示包括非連續譜及連續譜之 Ψ_i° 之意。(VI-7) 乃成

$$\sum\int A_{ni}(H^\circ-E_n^\circ)\Psi_i^\circ=\sum\int B_{ni}\Psi_i^\circ \tag{VI-11}$$

由 (VI-5), 此式乃

$$\sum\int A_{ni}(E_i^\circ-E_n^\circ)\Psi_i^\circ=\sum\int B_{ni}\Psi_i^\circ \tag{VI-11a}$$

由此, 乃得

$$B_{nn}=0,\quad A_{ni}=-\frac{B_{ni}}{E_n^\circ-E_i^\circ},\quad n\neq i \tag{VI-11b}$$

由 (VI-10), 乘 $\Psi_n^{\circ *}$ 並積分之, 即得

$$E_n^{(1)}-\int\Psi_n^{\circ *}H^{(1)}\Psi_n^\circ d\tau=B_{nn}=0 \tag{VI-12}$$

同法,

$$-\int\Psi_i^{\circ *}H^{(1)}\Psi_n^\circ d\tau=B_{ni} \tag{XI-12a}$$

故

$$E_n^{(1)}=\int\Psi_n^{\circ *}H^{(1)}\Psi_n d\tau=\langle n|H^{(1)}|n\rangle \tag{VI-13}$$

$$\Psi_n^\circ+\lambda\Psi_n^{(1)}=\Psi_n^\circ+\lambda\sum\int{}'\frac{\langle i|H^{(1)}|n\rangle}{E_n^\circ-E_i^\circ}\Psi_i^\circ \tag{VI-14}$$

$\Sigma\int'$ 乃示在取和或積分時，務需將 $i=n$ 除外。

(VI-13)，(VI-14) 結果與用矩陣力學所得的結果 (II-43)，(II-44) 相同。(VI-14) 謂由於 $H^{(1)}$ 之微擾，n 態之波函數乃所有之零級近似波函數 Ψ_i° 之線性疊加。如某一態 i 與態 n 間之矩陣元素 $<i|H^{(1)}|n>=0$，則 i 態不擾 n 態。

用同法，可計算 λ^2 級之修正項 $E_n^{(2)}$，$\Psi_n^{(2)}$，其結果如下:

$$E_n=E_n^\circ+\lambda<n|H^{(1)}|n>+\lambda^2\left\{\Sigma\int'\frac{|<n|H^{(1)}|i>|^2}{E_n^\circ-E_i^\circ}\right.$$

$$\left.+<n|H^{(2)}|n>\right\}+\cdots\cdots \qquad \text{(VI-15)}$$

$$\Psi_n=\Psi_n^\circ+\lambda\Sigma\int'\frac{<i|H^{(1)}|n>}{E_n^\circ-E_i^\circ}\Psi_i^\circ$$

$$+\lambda^2\Sigma\int_i'\Sigma\int_m'\frac{<i|H^{(1)}|m><m|H^{(1)}|n>}{(E_n^\circ-E_i^\circ)(E_n^\circ-E_m^\circ)}\Psi_i^\circ+\cdots\cdots \qquad \text{(VI-16)}$$

(VI-15) 式與 (II-48) 結果相同。

上述理論，祇當 $E_n^\circ-E_i^\circ\neq0$，$n\neq i$，時可用，換言之，不同量子數 n 之態，其能亦不同。此乃所謂非簡併系統。

(1) 非簡諧振盪

設

$$H=H^\circ+\lambda H^{(1)}+\lambda^2H^{(2)}, \qquad \text{(VI-17)}$$

$$H^\circ=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}k_1x^2,\quad H^{(1)}=\frac{1}{6}k_2x^3,\quad H^{(2)}=\frac{1}{24}k_3x^4$$

按 (V-15)，

$$E_n^{(1)}=\frac{k_2}{6}\int_{-\infty}\Psi_n{}^{\circ}x^3\Psi_n{}^{\circ}dx=0^* \tag{VI-18}$$

$$E_n^{(2)}=\left(\frac{k_2}{6}\right)^2\left\{\frac{|<n|x^3|n-3>|^2}{-3h\nu}+\frac{|<n|x^3|n-1>|^2}{-h\nu}+\frac{|<n|x^3|n+1>|^2}{h\nu}+\frac{|<n|x^3|n+3>|^2}{3h\nu}\right\}+\frac{k^3}{24}<n|x^4|n> \tag{VI-19a}$$

---

* (VI-22) 式中各積分之計算，可用下法之一:

(甲) 用第四章末附錄甲之 (IVA-2)，及同 (IVA-6) 式之

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi(x,t)\phi(x,s)x^l e^{-x^2}dx=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{s^m t^n}{m!n!}\int_{-\infty}^{\infty}H_m H_n x^l e^{-x^2}dx$$

$$=e^{2st}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-y^2}(y+s+t)^l dy \tag{VI-20}$$

(乙) 重複的用推遞式 (IVA-5)

$$xH_n=nH_{n-1}+\frac{1}{2}H_{n+1} \tag{VI-21}$$

如

$$x^2H_n=n(n-1)H_{n-2}+\frac{1}{2}(2n+1)H_n+\frac{1}{4}H_{n+2},$$

餘類推。

下列若干結果，可以上法得之

$$<n+1|x|n>=\sqrt{\frac{n+1}{2}}$$

$$<n|x^2|n>=n+\frac{1}{2}$$

$$<n+2|x^2|n>=\frac{1}{2}\sqrt{(n+1)(n+2)}$$

$$<n+1|x^3|n>=3\left(\frac{n+1}{2}\right)^{3/2} \tag{VI-22}$$

$$<n+3|x^3|n>=\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}}$$

$$<n|x^4|n>=\frac{3}{2}\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_m H_n x^{2p}e^{-x^2}dx=\sum_{j=p-\frac{m+n}{2}}^{p\text{ 或 }\frac{m+n}{2}}\binom{2p}{2j}\binom{2p-2j}{p-j+\frac{m+n}{2}}2^{\frac{m+n}{2}+j-p}\frac{\Gamma\left(j+\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{m+n}{2}+j-p\right)!},$$

如 $m+n$=偶數

$=0$　如 $m+n$=奇數。 (VI-23)

$$E_n^{(2)} = -\frac{5k_2^2}{96\pi}\frac{h^2\nu}{\sqrt{\mu k_1^5}}\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right)+\frac{k_3 h^2\nu}{32\pi\sqrt{\mu k_1^3}}\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right) \tag{VI-19b}$$

此結果，除用 $h\nu=\hbar\omega_0$ 外，與（II-50）相同。

由第（15）及（16）式，得見如系統的量子數 n（見本節首脚註）不同的態，其能有相等的情形，即 $E_m^0=E_n^0$，$m\neq n$，則有些項的分母等於零。在這情形下，除非凡遇

$$E_m^0=E_n^0$$

時，$<m|H^{(1)}|n>$ 亦等於零，則（15），（16）式將有無限大的項。對這所謂簡併系統，本節的方法不能直接的應用而需些修改，如下第 2 節。

(2) Stark 效應

玆應用上述理論於原子的 Stark 效應問題，即外加電場對原子的影響問題。下文是指氫原子（及類似氫的系統如 He^+, Li^{++} 等）以外的原子。（氫及似氫原子係屬簡併系統，其微擾理論，將見下文第 2 節及附錄甲。）

設外加靜電場强度爲 $\mathcal{E}$，原子中的電子座標爲 $\boldsymbol{r}_i(x_i,y_i,z_i)$，此電場所生的微擾（能）乃

$$H^{(1)}= e\sum(\boldsymbol{r}_i.\mathcal{E})$$

如 $\mathcal{E}$ 乃在 z 軸方向，則

$$H^{(1)}=e\mathcal{E}(\sum z_i)。 \tag{VI-24}$$

按第四章第 4 節，電偶，故 $H^{(1)}$，係奇宇稱，故第一級微擾能

$E_n^{(1)}$ (VI-13) 式按 (IV-76) 爲零，

$$E_n^{(1)}=\int\Psi_n^{*0}(-e\mathcal{E}\sum z_i)\ \Psi_n^0d\tau=0 \qquad \text{(VI-25a)}$$

第二級按 (VI-15)，

$$E_n^{(2)}=(e\mathcal{E})^2\sum\frac{|<n|\sum z_i|k>|^2}{E_n^0-E_k^0} \qquad \text{(VI-25b)}$$

按 (IV-76)，態 Ψ_k^0 與態 Ψ_n^0 務需有相反之宇稱性。

以鹼金屬原子爲例。如 Ψ_n^0 係 ^2S 態，則 Ψ_k^0 務需爲 ^2P 態。設 E_n^0 係 ^2S 系的最低態，則 $E_k^0>E_n^0$，故 $E_n^{(2)}<0$，換言之，Stark 效應使基態 ^2S 的能低降，其低降値與電場 $\mathcal{E}$ 平方成正比例。如 Ψ_n^0 係 ^2P 態，則 (25b) 式中之 Ψ_k^0，可爲 $k\ ^2S$ 及 $k\ ^2D$ 態。這些均將於原子光譜章中再述之。

玆計算在電場中一個原子的電偶矩矩陣元素。按 (VI-14)

$$\Psi_n=\Psi_n^0+e\mathcal{E}\sum{}'\frac{<n|\sum z_i|k>}{E_n^0-E_k^0}\Psi_k^0$$

故

$$\int\Psi_m^*(\sum er_i)\Psi_nd\tau=\int\Psi_m^{*0}(\sum er_i)\Psi_n^0d\tau$$
$$+e\mathcal{E}\sum_k{}'\frac{<m|\sum z_i|k>^*}{E_m^0-E_k^0}<k|\sum er_i|n>$$
$$+e\mathcal{E}\sum{}'<m|\sum er_i|k>\frac{<k|\sum z_i|n>^*}{E_n^0-E_k^0}+(e\mathcal{E})^2\text{ 項}$$
$$\text{(VI-26)}$$

(26) 右第一項乃不受電場微擾的原子（自由原子）的電矩矩陣元素。如 m，n 態爲相同宇稱性之二態，則此首項等於零。第二，三兩項乃原子被電場所誘起的電偶。此二項不等於零的必需

條件，乃m，n兩態爲相同宇稱性之態，否則 $<m|\sum er_i|k>$ 與 $<k|\sum z_i|n>^*$ 二者之一，必等於零也。

上述之誘起電偶矩，引致下述結果：以鹼金屬原子言，一個自由原子的電偶躍遷（electric dipole transition, 見下文第六章第 2 節），是 $^2S\longleftrightarrow{}^2P$, $^2P\longleftrightarrow{}^2D$, $^2D\longleftrightarrow{}^2F$ 等（不同宇稱性的兩態間）。惟在電場中，因有誘起的電偶矩，故上述之躍遷外，亦有微弱的（同宇稱性的兩態間）

$$^2S\longleftrightarrow{}^2S,\quad {}^2S\longleftrightarrow{}^2D,\quad {}^2P\longleftrightarrow{}^2P,\quad {}^2D\longleftrightarrow{}^2D$$

等躍遷。這些光譜線的强度（與（26）式的平方成正比），與電場强度的平方成正比。

上述的現象，於 1930 年代曾爲饒毓泰，嚴濟慈於 Na, K, Rb, Cs 等原子吸收光譜所觀察及量定。

(3) Raman 效應

上節（2）述一個原子（或有圓心對稱的系統）受靜電場的微擾的理論。這是所謂 Stark 效應的一特例。本節將述一個系統（原子或分子）受電磁波（週期性的電場）的微擾問題。這便是 Raman 效應的理論。

印度物理學家 C. V. Raman 從事各種物體對光的散射的研究，於1928年發現單色（頻率爲 ν）的光，經分子（液態）散射後，散射的光（經光譜儀分析）的頻率，除 ν 外，有 $\nu-\nu_k$，ν_k 後知爲分子的振動頻率。由此效應，可以定各種分子的振動頻率，更進而推論分子結構的對稱性及分子中的原子的位能函數

等。分子振動，Raman 效應之選擇規律等，皆將於本書第十二，十三章中詳述之。本節將祇從上節 (2) 的觀點，述 Raman 效應的基本理論。這是不僅限於分子的振動效應的。

設輻射中的電場$\mathcal{E}$的頻率為ν，其輻度為$\mathcal{E}_0$(常數)

$$\mathcal{E}=\mathcal{E}_0 e^{-2\pi i\nu t}+\mathcal{E}_0{}^* e^{2\pi i\nu t} \tag{VI-27}$$

設系統的電偶矩為$\boldsymbol{M}$。故微擾為

$$H^{(1)}=-(\boldsymbol{M}\cdot\mathcal{E}) \tag{VI-28}$$

使未受微擾系統的 Schrödinger 方程式為（見 (VI-1) 至 (VI-3) 式）

$$\left(H^0+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi^0=0,\quad \left(H^0+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)^*\Psi^{0*}=0 \tag{VI-29a}$$

$$\Psi_n^0=\Psi_n^0 exp(-iE_n t/\hbar) \tag{VI-29b}$$

$$(H^0-E_n)\Psi_n^0=0 \tag{VI-29c}$$

受微擾系統的方程式為

$$\left(H^0+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi=(\boldsymbol{M}\cdot\mathcal{E})\Psi$$

如使

$$\Psi_n=\Psi_n^0+\Psi_n^{(1)},\quad |\Psi_n^{(1)}|\ll|\Psi_n^0|, \tag{VI-31}$$

並略去 $(\boldsymbol{M}\cdot\mathcal{E})\Psi_n^{(1)}$，則得

$$\left.\begin{aligned}&\left(H^0+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi_n^{(1)}=(\boldsymbol{M}\cdot\mathcal{E})\Psi_n^0,\\&\left(H^0+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)^*\Psi^{*(1)}_n=(\boldsymbol{M}\cdot\mathcal{E})\Psi_n^{*0}\end{aligned}\right\} \tag{VI-32}$$

玆取下假設式:

$$\Psi_n^{(1)}=\Psi^{(+)}{}_n^{(1)}exp\{-i(E_n+h\nu)t/\hbar\}+\Psi_n^{(-)}exp\{-i(E_n-h\nu)t/h\} \quad \text{(VI-33)}$$

以此代入上二式，卽得

$$[H^0-(E_n+h\nu)]\Psi_n^{(+)}=(M\cdot\mathcal{E}_0)\Psi_n^0 \quad \text{(VI-34a)}$$

$$[H_0-(E_n-h\nu)]\Psi_n^{(-)}=(M\cdot\mathcal{E}_0^*)\Psi_n^0 \quad \text{(VI-34b)}$$

及另兩方程式，$\Psi_n^{(+)}, \Psi_n^{(-)}, \mathcal{E}, \mathcal{E}_0^*, \Psi_n^0$ 代以 $\Psi_n^{*(+)}{}_0\Psi_n^{*(-)}, \mathcal{E}_0^*, \mathcal{E}_0,$ Ψ_n^{*0} 的。

玆欲解這些方程式。將右方 $(M\cdot\mathcal{E}_0)\Psi_n^0$ 等以 Ψ_m^0 全集函數展開，如

$$(\mathcal{E}_0\cdot M)\Psi_n^0=\sum_r(\mathcal{E}_0\cdot M)_{rn}\Psi_r^0 \quad \text{(VI-35)}$$

$$(\mathcal{E}_0\cdot M)_{rn}=\int\Psi_r^{*0}(\mathcal{E}_0\cdot M)\Psi_n^0 d\tau, \text{ 餘類推} \quad \text{(VI-36)}$$

以此代入 (34a, b) 各式，並用下 hermitian 性

$$(\mathcal{E}_0\cdot\boldsymbol{M})^*{}_{mn}=(\mathcal{E}_0\cdot\boldsymbol{M})_{nm},$$

卽可得

$$\begin{aligned}
\Psi_n^{(+)}&=\sum_r\frac{(\mathcal{E}_0^*\cdot\boldsymbol{M})_{rn}}{E_r-(E_n+h\nu)}\Psi_r^0\\
\Psi_n^{(-)}&=\sum_r\frac{(\mathcal{E}_0^*\cdot\boldsymbol{M})_{rn}}{E_r-(E_n-h\nu)}\Psi_r^0\\
\Psi_n^{*(+)}&=\sum_r\frac{(\mathcal{E}_0^*\cdot\boldsymbol{M})_{rn}}{E_r-(E_n+h\nu)}\Psi_r^{*0}\\
\Psi_n^{*(-)}&=\sum_r\frac{(\mathcal{E}_0\cdot\boldsymbol{M})_{nr}}{E_r-(E_n-h\nu)}\Psi_r^{*0}
\end{aligned} \quad \text{(VI-37)}$$

由此及 (31)，(33)，卽得電偶矩的矩陣元素（略去與 $\mathcal{E}$ 平方成

正比之項)：

$$<k|M_x|n> = \int (\Psi_k^0 + \Psi_k^{(1)})^* M_x (\Psi_n^0 + \Psi_n^{(1)}) d\tau$$

$$= <k|M_x|n> e^{-2\pi i \nu_{nk} t}$$

$$+ \sum \left[\frac{(\mathcal{E}_0^* \cdot M)_{kr} (M_x)_{rn}}{h(\nu_{rk} - \nu)} + \frac{(M_x)_{kr} (\mathcal{E}_0^* \cdot M)_{rn}}{h(\nu_{rn} + \nu)} \right] e^{2\pi i (\nu - \nu_{nk}) t}$$

$$+ \sum \left[\frac{(\mathcal{E}_0 \cdot M)_{kr} (M_x)_{rn}}{h(\nu_{rn} + \nu)} + \frac{(M_x)_{kr} (\mathcal{E}_0 \cdot M)_{rn}}{h(\nu_{rk} - \nu)} \right] e^{-2\pi i (\nu + \nu_{nk}) t}$$

(VI-38)

右方第一項係該系統的自發電偶矩，其頻率 $\nu_{nk} = (E_n - E_k)/h$。第二，三項則係該系統爲輻射的電場 $\mathcal{E}$ (VI-27) 誘起的電偶矩，其頻率爲 $\nu \pm \nu_{nk}$。此兩項代表 (由於誘發電偶矩的輻射，其頻率爲 $\nu \pm \nu_{nk}$。

玆分別考慮下列各情形:

(i) $k = n$

(38) 式首項 $<n|M_x|n>$ 乃該系統在 n 態之電偶矩。如係有圓心對稱的原子，則此電偶矩等於零。

第二，三項爲由電場誘發的電偶矩，其頻率爲 ν ——即 $\mathcal{E}$ 之頻率。此二項代表與射入光頻率相同的散射輻射。此即 Rayleigh 散射也。此散射的電偶矩矩陣元素，與態 Ψ_n^0 的相 (phase) 無關，故各個原子 (或分子) 的散射，符合產生干涉作用的條件。(見下圖 a)

(ii) $E_k = E_n$ 而 $n \neq k$ (此乃下節所述的簡併情形)。(圖 b)

第二，三項仍產生 Rayleigh 散射，惟 Ψ_n^0, Ψ_k^0 的相，不復

消去，故各分子的散射，不復符合產生干涉作用條件。

(iii)　$E_n-E_k<0$，故 $\nu_{kn}=-\nu_{nk}>0$

第三項代表頻率爲 $\nu-\nu_{kn}<\nu$ 的輻射。如 n 爲基態，k 爲激起態，該項代表系統由 n 態爲電場 $\mathcal{E}$ 激起至 k 態，其躍遷的頻率爲 $\nu-\nu_{kn}$（見下圖 c）。*

(iv)　$E_n-E_k>0$。

第三項代表頻率爲 $\nu+\nu_{nk}>\nu$ 的輻射。n 爲激起態。系統由 n 態經電場 $\mathcal{E}$ 激起，躍遷至較低之態 k，見圖 d*

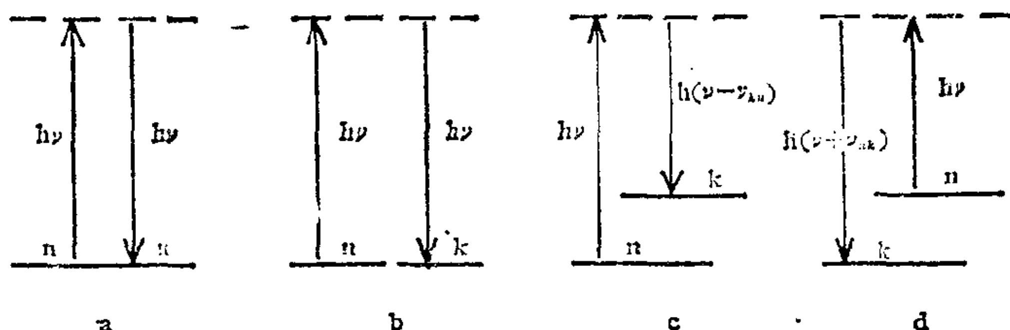


圖 c（散射頻率小於射入頻率）係所謂 Raman 散射之 Stokes 線；圖 d 謂 anti-Stokes 線。

按 (38) 式及第七章 (VII–55) 式，Stokes 與 anti-stokes 的躍遷幾率相等，惟實驗觀察 Raman 光譜的結果，Stokes 散射永遠較 anti-Stokes 的爲强，後者極弱，祇在 ν_{nk} 極小時始得見之。此結果的解釋，乃係由於 Boltzmann 定理（見第七章 (VII–26) 式），在激起態 n（圖 d）的原子或分子數甚小也。

第 (38) 式第二，三項可寫作下形式

---

* $E_n-E_k>0$ 時，(38) 第二項爲 Stokes 線；$E_n-E_k<0$ 時，第二項爲 anti-Stokes 線，見下文。

$$<k|M_x^{(1)}|n> = \sum_{\sigma=x}^{z}\left[(\alpha_{x\sigma}^{*})_{kn}\mathcal{E}_{0\sigma}^{*}e^{2\pi i\nu t}+(\alpha_{x\sigma})_{kn}\mathcal{E}_{0\sigma}e^{-2\pi i\nu t}\right]$$

$$=\sum_{\sigma=x}^{z}(\alpha_{x\sigma})_{kn}\mathcal{E}_{\sigma} \qquad \text{(V-39)}$$

此式中之 α_{xy}，係極化率張量 (polarizability tensor)。此與靜電學中的極化率不同處*，祇在此處的 α_{xy} 係時 t 之函數而已。

由 (38) 式，因電偶性 M，M_x 係奇的宇稱性，故第二，三兩項不等於零的必需條件，乃 k，n 爲同宇稱性的態（見 (V-25b) 式）。如是，則"中間態" r 與態 k 及 n 皆有相反的宇稱性。例以原子言，如 k，n 皆爲 ^2S 態，則 r 爲 ^2P 態；如 k 爲 ^2S 能，n 爲 ^2D 態，則 r 爲 ^2P 態是也。

(38) 式中之 ν，如使其遞減至 $\nu=0$ 則 (38) 式趨近第 (26) 式；Stark 效應實係 Raman 效應當 $\nu\to 0$ 時的極限情形。**

2. 微擾理論——簡併系統

上節的理論，祇於 $E_n-E_n\neq 0$，如 $n\neq i$，情形下有效。如 $n=n_1, n_2, \cdots n_\alpha$（$n$ 可能代表一組的量子數）之 $E_{n_i}^0$ 皆相同，則 E_n^0 有 α 個獨立本徵波函數

$$\Psi_{n_1}^0, \Psi_{n_2}^0, \cdots \Psi_{n\alpha}^0$$

玆假設此 α 個 $\Psi_{n_i}^0$ 已係歸一正交的（如非正交，可用 Schmidt 法構成一正交的 α 個線性函數），

---

*　見本書第三册電磁學第一章，第35頁。

**　見著者 Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules 書，第64頁 (1939)。

$$(\Psi^0_{n_i}, \Psi^0_{n_j}) = \delta_{n_i n_j} \tag{VI-40}$$

$$(\Psi^0_{n_i}, H^0\Psi^0_{n_j}) = E^0_n\delta_{n_i n_j} \tag{VI-41}$$

玆以一么正變換，將 $\Psi^0_{n_i}$ 變換爲 $\phi^0_{n_i}$

$$\phi^0_{n_i} = \sum_{n_j}^{M\alpha} A_{n_i n_j}\Psi^0_{n_j}, \quad n_i = n_1, \cdots, n_\alpha \tag{VI-42}$$

$$A\tilde{A}^* = \text{單位矩陣}\, E \quad (\sum_{n_l} A_{n_i n_l} A^*_{n_j n_l} = \delta_{n_i n_j})$$

故 $\phi^0_{n_i}$ 仍有正交性，蓋

$$(\phi^0_{n_i}, \phi^0_{n_j}) = \sum_{n_l}\sum_{m_k} A^*_{n_i n} A_{n_j n_k}(\Psi^0_{n_l}, \Psi^0_{n_k})$$

$$= \delta_{n_i n_j}。 \tag{VI-43}$$

又

$$(\phi^0_{n_i}; H^0\phi^0_{n_j}) = \sum_{n_k}\sum_{n_k} A^*_{n_i n_l} A_{n_j n_k} E^0_n \delta_{n_l n_k}$$

$$= E^0_n \delta_{n_i n_j} = (\Psi^0_{n_i}, H^0\Psi^0_{n_j}) \tag{VI-44}$$

$$(\phi^0_{n_i}, H^{(1)}\phi^0_{n_j}) = \sum_{n_l}\sum_{n_k} A^*_{n_i n_l} A_{n_j n_k}(\Psi^0_{n_l}, H^{(1)}\Psi^0_{n_k})$$

$$= \sum_{n_k}\sum_{n_l} A^*_{n_i n_l}(\Psi^0_{n_l}, H^{(1)}\Psi^0_{n_k})\tilde{A}_{n_k n_j} \tag{VI-45}$$

上二式可寫爲

$$(\Psi_{nl}, (H^0 + \lambda H^{(1)})\Psi^0_{nk})\tilde{A} = A^{*-1}(\phi^0_{ni}, (H^0 + \lambda H^{(1)})\phi^0_{nj})$$

$$= \tilde{A}(\phi^0_{ni}, (H^0 + \lambda H^{(1)})\phi^0_{nj}) \tag{VI-46}$$

玆使 $(\phi^0_{ni}, (H^0 + \lambda H^{(1)})\phi^0_{nj})$ 成對角矩陣的條件乃

$$\sum_{n_k}(\Psi^0_{n_l}, (H + \lambda H^{(1)})\Psi^0_{n_k})A_{n_j n_k} = A_{n_j n_l}(\phi^0_{n_j}, (H^0 + \lambda H^{(1)})\phi^0_{n_j}), \tag{VI-47}$$

同（VI-44）式，應引下表式

$$(\phi^0_{n_i}, H^{(1)}\phi_{nk}) \equiv H^{(1)}_{n_i n_k}, \quad (\Psi^0_{n_i}, H^{(1)}\Psi^0_{n_j}) \equiv \mathscr{H}^{(1)}_{n_i n_j}; \tag{VI-48}$$

即得

$$\sum_{n_i} H^{(1)}_{n_i n_i} A_{n_j n_i} = A_{n_j n_i} \mathscr{H}^{(1)}_{n_j n_j} \tag{VI-49}$$

或

$$(H^{(1)}_{n_1 n_1} - \mathscr{H}^{(1)}_{n_j n_j}) A_{n_j n_1} + H^{(1)}_{n_1 n_2} A_{n_j n_2} + \cdots\cdots + H^{(1)}_{n_1 n_\alpha} A_{n_j n_\alpha} = 0$$

$$H^{(1)}_{n_2 n_1} A_{n_j n_1} + (H^{(1)}_{n_2 n_2} - \mathscr{H}^{(1)}_{n_j n_j}) A_{n_j n_2} \cdots\cdots + H^{(1)}_{n_2 n_\alpha} A_{n_j n_\alpha} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$H^{(1)}_{n_\alpha n_1} A_{n_j n_1} + H^{(1)}_{n_\alpha n_2} A_{n_j n_2} \cdots\cdots + (H^{(1)}_{n_\alpha n_\alpha} - \mathscr{H}^{(1)}_{n_j n_j}) A_{n_j n_\alpha} = 0$$

此組方程式有非恆等於零之解之條件乃下方程式

$$\| H^{(1)}_{n_i n_j} - \mathscr{H}^{(1)}_{n_j n_j} \delta_{n_j n_i} \| = 0 \tag{VI-50}$$

此方程式有 $\mathscr{H}^{(1)}_{n_1 n_1}$, ……, $\mathscr{H}^{(1)}_{n_\alpha n_\alpha}$ α 個根，可各不同，但亦可仍有相同的，視 $H^{(1)}$ 之性質而定。如 α 根皆各不同，則 $H^{(1)}$ 可謂將簡併性去除了。

引入 $\phi^0_{n_j}$ 後，則 $\mathscr{H}^{(1)}$ 成一對角矩陣，故 (VI-15)，(VI-16) 式中之 $\langle n|H^{(1)}|i\rangle$ 皆不復出現了。

(V-42) 之么正變換，祇限於 α 個簡併態 $n_1, n_2, \cdots\cdots, n_\alpha$ 之 $\Psi^0_{n_j}$；其他的 Ψ^0_l，$E^0_l \neq E^0_{n_j}$，則仍遵守第1節的理論。故

$$E_{n_i} = E^0_n + \lambda \mathscr{H}^{(1)}_{n_i, n_i} + \lambda^2 \left\{ \sum \int' \frac{|\mathscr{H}^{(1)}_{n_j, l}|^2}{E^0_{n_j} - E^0_l} + \mathscr{H}^{(2)}_{n_i, n_i} \right\} \tag{VI-51}$$

$$\phi_{n_j} = \phi^0_{n_j} + \lambda \sum \int' \frac{\mathscr{H}^{(1)}_{n_j, l}}{E^0_{n_j} - E^0_l} \Psi^0_l + \cdots\cdots,$$

$$E_l = E^0_l + \lambda H^{(1)}_{l,l} + \lambda^2 \left\{ \sum \int' \frac{|H^{(1)}_{l,m}|^2}{E^0_l - E^0_m} + H^{(2)}_{l,l} + \sum_{n_j} \int \frac{|\mathscr{H}^{(1)}_{l, n_j}|^2}{E^0_l - E^0_{n_j}} \right\} + \cdots\cdots, \tag{V-52}$$

$$\Psi_l=\Psi_l^0+\lambda\left\{\sum\int'\frac{H_{l,m}^{(1)}}{E_l^0-E_m^0}\Psi_m+\sum_{n_1}\int\frac{\mathscr{H}_{l,n_1}^{(1)}}{E_l^0-E_{n_1}^0}\phi_{n_1}^0\right\}+\cdots\cdots$$

例：氫原子之 Stark 效應：

强電場 $\mathcal{E}$（沿 z-軸方向）情形

在電場 $\mathcal{E}$ 中，氫原子之 Hamiltonian 乃

$$H=\frac{p^2}{2\mu}-\frac{Ze^2}{r}+e\mathcal{E}z \qquad \text{(VI-53)}$$

$$=H^0+e\mathcal{E}z$$

所謂强電場者，乃係指 $e\mathcal{E}z$ 能遠大於電子自旋所引致之能（自旋一軌道交互作用 $H_{SO}^{(1)}$，見下第七章第 3 章），換言之，氫原子態之微細結構，可以忽略不計，而祇有 $e\mathcal{E}z$ 一項之微擾，如上式。反之，則謂爲弱電强。*

無電場微擾之氫原子之能及本徵波函數乃

$$E_{n,l,m}^0=E_n^0,\quad \text{與 } l,m \text{ 無關} \qquad \text{(VI-54)}$$

$$\Psi_{n,l,m}^0=R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

此處 E_n^0 見 (IV-104a,b)，$R_{n,l}(r)$ 見 (IVD-19)。

玆引用下符號

$$\langle n',l',m'|H^{(1)}|n,l,m\rangle\equiv\iiint r^2drd\cos\theta d\varphi R_{n'l'}Y^*_{n'l'}H^{(1)}R_{nl}Y_{lm} \qquad \text{(VI-55)}$$

對一固定 n 值，l 有 $0,1,2,\cdots\cdots,n-1$ 名値；對一固定 l 值，m 有 $-l\leq m\leq l$ 間 $2l+1$ 值。由 (VI-42) E_n^0 式，得見 n 態之

---

* 氫原子之弱電場 Stark 效應之理論，應以 Dirac 的相對論的波方程式爲出發點。此效應屬於第二階 (second order)，如鹼金原子的情形，而非本節的第一階。由於符合此情形的電場値甚微小，故問題祇有理論上的興趣。

簡併度為 $\sum\limits_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$。(如加入電子自旋 $s=\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}\le m_s\le \frac{1}{2}$, 則此簡備度為$2n^2$; 電子自旋與電場$\mathcal{E}$間, 無交互作用的)。

玆以 $n=2$ 態為例。$\Psi^0_{n,l,m}$ 有 $2^2=4$ 獨立態, 故 $H^{(1)}$ 有 $4\times 4=16$ 個矩陣元素 (VI-55)。由 (IV-95), 得見惟有

$$<2,0,0|e\mathcal{E}z|2,1,0>=-\frac{3}{Z}ae\mathcal{E} \qquad \text{(VI-56)}$$

$$<2,1,0|e\mathcal{E}z|2,0,0>=-\frac{3}{Z}ae\mathcal{E}$$

不等於零。$a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}=$Bohr 半徑。(見 (IVD-33) 式)。

以 (VI-56) 代入 (VI-50), 即得 $(\mathscr{H}^{(1)}_{n,n_j}\equiv E^{(1)})$

$$\begin{array}{cc} l & m \\ 0 & 0 \\ 1 & 1 \\ 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{array}\left|\begin{array}{cccc} -E^{(1)} & 0 & -\frac{3}{Z}a & 0 \\ 0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ -\frac{3}{Z}a & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{array}\right|=0 \qquad \text{(VI-57)}$$

此方程式有四根, 其本徵波函數如下

$$E^{(1)}=\begin{cases} \frac{3}{Z}ae\mathcal{E}, \\ 0, \\ 0, \\ -\frac{3}{Z}ae\mathcal{E}, \end{cases} \qquad \phi^{(0)}=\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(R_{20}Y_{00}+R_{21}Y_{10})=\phi^{(0)}_1 \\ R_{21}\,Y_{11} \qquad\qquad\quad =\phi^{(0)}_3 \\ R_{21}\,Y_{1,-1} \qquad\qquad =\phi^{(0)}_4 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(R_{20}Y_{20}-R_{21}Y_{10})=\phi^{(0)}_2 \end{cases} \qquad \text{(VI-58)}$$

此處 $E^{(1)}=0$ 仍為簡併態, 此乃由於電場 $\mathcal{E}$ 對 z-軸有旋轉對稱性而來。

上述之計算, 係用 (VI-54) 之 $\Psi^0_{n,l,m}$ 為起點, 此亦稱為

(l,m) 表象。

由於 H^0 係一簡併系統，Schrödinger 方程式可以用不同的座標作變數分離法解之。這情形與古典力學中之 Hamilton-Jacobi 方程式相同（見本書第一册古典動力學乙部第七章第 283-4 頁)。氫原子之波動方程式

$$(H^0-E^0)\phi(r)=0$$

除球極座標 $\boldsymbol{r}(r,\theta,\varphi)$ 外，亦可用拋物線座標 $\boldsymbol{r}(\xi,\eta,\phi)$ 分離解之。用此座標的優點，乃 $H^{(1)}=e\mathcal{E}z$ 在此 (k_1,k_2,m) 一象表中，已成一對角矩陣，故無需作（VI-42）之變換。此法將於本章末附錄甲述之。

3. 散射問題——$|\Psi|^2$ 的機率解释

我們現用微擾理論於散射問題。在量子力學發展過程中，這是一極重要的里程碑，因爲 Max Born 氏由這問題，獲得量子力學的基本觀念之一，即機率意義是也。

先考慮一連串的質點，在自由空間以動量 $\boldsymbol{p}=h\boldsymbol{k}$ 運行。Schrödinger 方程式乃（見（IV-163）式）

$$(\nabla^2+k^2)\phi(\boldsymbol{r})=0, \qquad \text{(VI-59)}$$

$$\phi_k=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad \text{(VI-60)}$$

(1) 圓心對稱場的散射

兹設這些質點，遇一以 $r=0$ 點爲中心之位場 $V(r)$。則（VI-59）

式將為（見（IV-160）式）

$$(\nabla^2+k^2)\Psi(\boldsymbol{r})=\frac{2m}{\hbar^2}V\Psi \tag{VI-61}$$

或（IV-169）式

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\phi(\boldsymbol{r})-\frac{2m}{\hbar^2}\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \tag{VI-62}$$

我們的問題，是求一個 $\Psi(r)$，其在遠處的趨近式為

$$\Psi(\boldsymbol{r})\longrightarrow e^{ikz}+\frac{1}{r}e^{ikr}f(\theta) \tag{VI-63}$$

此乃謂在 r 極大處，Ψ 係一以動量 $p_z=\hbar k$ 向 z 方向的平面波及一以 $r=0$ 為中心的向外射出的圓球狀波的重疊。$f(\theta)$ 係散射角 θ 的函數。這問題可用（62）式表之，我們祇需覓一適當的 $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 函數，使（62）滿足（63）的條件。

玆試取下式（參看（IV-166）式）

$$(2\pi)^3G_k^+(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-\lim_{\epsilon\to0}\int\frac{e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}}{k^2-\kappa^2+i\epsilon}d\kappa,\quad \epsilon>0 \tag{VI-64}$$

以 $\boldsymbol{\rho}=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$ 為 κ 之座標軸，經角的積分後，上式的積分成

$$\frac{2\pi}{i\rho}\int_0^\infty\frac{e^{i\kappa\rho}-e^{-i\kappa\rho}}{k^2-\kappa^2+i\epsilon}\kappa d\kappa \tag{VI-65}$$

$\epsilon\ll k$，時

$$\simeq\frac{\pi}{i\rho}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{i\kappa\rho}-e^{-i\kappa\rho}}{\left(k+\frac{i\epsilon}{2k}+\kappa\right)\left(k+\frac{i\epsilon}{2k}-\kappa\right)}\kappa d\kappa \tag{VI-66}$$

首一積分，可取徑如下：沿實數軸由 $-\infty$ 至 $+\infty$，再以無限大半徑的半圓於 κ 的複數平面上半面，以反時鐘針方向回至 $\kappa=-\infty$。按 Cauchy 定理，得

$$-\frac{\pi}{i\rho}\ \frac{2\pi i}{2k}ke^{ik\rho}=\frac{-\pi^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}e^{ik|r-r_1|} \tag{VI-67}$$

(66) 中的第二個積分，可取徑沿實數軸由 $-\infty$ 至 $+\infty$，再以無限半徑的半圓於 k 的下半複數平面，以時鐘針方向回至 $\kappa=-\infty$。按 Cauchy 定理，此積分之值，與 (67) 同。故 (64) 式得

$$G_k^+(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\frac{1}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}e^{ik|r-r_1|} \tag{VI-68}$$

因之，(62) 方程式成

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\phi(\boldsymbol{r})-\frac{2m}{h^2}\int\frac{e^{ik|r-r_1|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \tag{VI-69}$$

此仍係 Schrödinger 積分方程式而非 (61) 式之解，蓋積分中之 Ψ 仍係待定之函數也。

(69) 式之 Ψ，在 r 極大處的趨近式，可如下得之：

$$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\simeq r-r'\cos\Theta,$$

Θ 乃 $\boldsymbol{r}$ 與 $\boldsymbol{r}'$ 間之夾角，$\boldsymbol{r}$ 乃我們觀察散射的方向（及位置)。如使 $\boldsymbol{k}'$ 為在 $\boldsymbol{r}'$ 方向的波矢，($|\boldsymbol{k}'|=|\boldsymbol{k}|$)，則

$$\begin{aligned} ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| &\cong ikr-ikr'\cos\Theta \\ &=ikr-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}' \end{aligned} \tag{VI-70}$$

如是，則 (69) 於 r 大處之趨近式為

$$\Psi(\boldsymbol{r})\rightarrow e^{ikz}-\frac{e^{ikr}}{r}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)\int e^{-ik'\cdot r'}V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \tag{VI-71}$$

此仍是正確式，未作近似的假設。此式與 (51) 式比較，可得

$$f(\theta)=\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-ik'\cdot r'}V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \tag{VI-72}$$

玆作微擾的近似假設。設 $V(\boldsymbol{r})$ 是一微弱的場，換言之，

（71）式之第二項，遠較第一項（射入波或不經場作用而逕射出之波 e^{ikz}）爲小。在此情形下，（71）的積分內的 $\Psi(\boldsymbol{r})$ 可代以它的近似值 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}$，故(72) 式可代以

$$f(\theta)\simeq\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}d\boldsymbol{r}' \qquad \text{(VI-73)}$$

上述的理論，係 M. Born（1926年六月）按 Schrödinger 理論得來的。他根據他的同事 J. Franck 氏的電子-原子撞碰實驗資料，深信電子爲粒子（而不同意 Schrödinger 氏的電子爲"雲狀"的觀念）。如電子爲粒子，則（71），（72），（73）等式；必需作下的解釋：$|f(\theta)|^2$ 係電子（原係以動量 $\hbar\boldsymbol{k}$ 沿 z 軸射入位場 $V(r)$——如一個原子的）經散射，成爲圓球波，在距位場中心 r 處的機率。Born 更進而將 $|\Psi_k(\boldsymbol{r})|^2d\boldsymbol{r}$ 解釋爲在 $\boldsymbol{k}$ 態的電子在體積元素 $d\boldsymbol{r}$ 內的機率。他對 $\Psi(r)$ 的看法，略如愛恩斯坦於光子論中對電磁場 $\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{H}$ 的看法，$|\Psi(r)|^2$ 示一個粒子在 r 空間的機率，亦猶 $|E|^2$，$|H|^2$ 示光子在 r 空間的機率（在古典電場學中，$|E|^2$，$|H|^2$ 示電磁波的强度）。這個機率的解釋，旋即爲許多物理學家接受，而成爲量子力學的基柱之一（見上文第五章）。

由（72）正確式到（73）的近似式，稱爲 Born 近似法。此近似式使問題的實際計算，大爲簡化（見下文）。

（63）式所定義的 $f(\theta)$，其意義可如下見之。由第四章（III-49）式，（61）方程式的粒子的機率流 $\boldsymbol{I}$ 爲

$$\boldsymbol{I}=\frac{\hbar}{2mi}[\Psi^*\nabla\Psi-(\nabla\Psi^*)\Psi] \qquad \text{(VI-74)}$$

按（63）式，經過面積 $R^2 d\Omega$（R爲距離散射中心 $r=0$ 甚大的距離，$d\ \Omega$爲立體角元素）的粒子數每秒爲

$$IR^2 d\Omega = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi_s^* \frac{\partial}{\partial r}\Psi_s - \frac{\partial \Psi_s^*}{\partial r}\Psi_s\right]_R R^2 d\Omega \quad \text{(VI-75)}$$

$$\Psi_s = \frac{1}{r} f(\theta) e^{ikr}$$

故得

$$IR^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{m} |f(\theta)|^2 d\Omega \quad \text{(VI-76)}$$

此式除以射入粒子的通量（每單位截面每秒的粒子數），即速度 $v=\frac{\hbar k}{m}$，即得“微分截面”

$$d\sigma = |f(\theta)|^2 d\Omega$$

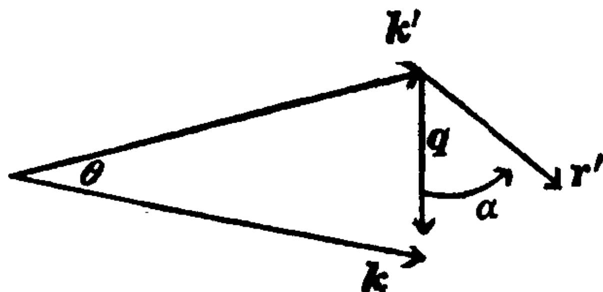
$$= |f(\theta)|^2 d\cos\theta d\varphi \quad \text{(VI-77)}$$

故散射之總截面爲

$$\sigma = \iint |f(\theta)|^2 d\cos\theta d\varphi \quad \text{(VI-78)}$$

$$= 2\pi\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \int \left| \int V(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right|^2 d\cos\theta \quad \text{(VI-79)}$$

$\mathbf{k}-\mathbf{k}' \equiv \mathbf{q}$ 向量可用爲 $\mathbf{r}'$ 的座標軸，使 α 爲 $\mathbf{r}'$ 與 $\mathbf{q}$ 間之角



$$q=2k\sin\frac{\theta}{2}, \tag{VI-80}$$

$$\iiint V(r')e^{iqr'\cos\alpha}d\cos\alpha d\beta r'^2 dr'=4\pi\int_0^\infty V(r')\frac{\sin qr'}{qr'}r'^2 dr' \tag{VI-81}$$

$$\sigma=\frac{8\pi m^2}{\hbar^4}\int\left|\int_0^\infty V(r)\frac{\sin qr}{q}rdr\right|^2 d\cos\theta, \tag{VI-82}$$

(2)　**Coulomb 場的散射**

設 (59) 式的粒子帶電荷 ze, $V(r)$ 場乃由一帶電荷 Ze 的(質量甚大的) 原子核而來的, 則

$$V(r)=\frac{Zze^2}{r}, \tag{VI-83}$$

但如以此代入 (82) 式, 則積分不收斂。如將 (83) 代以

$$V(r)=\frac{Zze^2}{r}e^{-\lambda r}, \tag{VI-84}$$

計算 (82) 式後再取 $\lambda\to 0$ 的限值, 則得

$$\lim_{\lambda\to 0}\int_0^\infty \sin qr\ e^{-\lambda r}dr=\lim_{\lambda\to 0}\frac{q}{q^2+\lambda^2}=\frac{1}{2k\sin\frac{\theta}{2}}, \tag{VI-85}$$

由 (77) 及 (82) 式, 即得

$$d\sigma=2\pi\left(\frac{zZe^2}{mv^2}\right)^2\int\frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}\sin\theta d\theta \tag{VI-86}$$

$$\sigma=2\pi\left(\frac{zZe^2}{mv^2}\right)^2\int_0^{\theta=\pi}\frac{1}{\sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right)}d\sin\frac{\theta}{2} \qquad \text{(VI-87)}$$

(86) 式卽 Rutherford 由古典力學得來的 α-粒散射公式。現由量子力學用 Born 近似計算，復獲同一公式。不僅此也。由 Schrödinger 方程式的正確計算（卽不作 (73) 式的 Born 近似法），亦得同 (86) 公式。此係 Coulomb 作用的特殊結果。(見本章附錄（乙），第 (VIB-12) 式)。

(87) 式的積分，係無限大値。其不收歛，係由於散射角 θ 極微小時，粒子仍作微小散射之故。我們乃謂 Coulomb 場的 range（距程）係"無限大"。

4. 散射之分波分析 (partial wave analysis) *

上節以 Schrödinger 積分方程式 (VI-62) 計算力場中一粒子的散射幅度 $f(\theta)$，(見第 (VI-72) 式)。如力場甚"弱"，則可作所謂 Born 近導出，而得第 (VI-73) 式的 $f(\theta)$。本節將用分波法求 $f(\theta)$，並求 Born 近似式。

玆取一有圓心對稱的場 $V(|\boldsymbol{r}|)$。粒子射入時之動量爲 $\boldsymbol{k}\hbar$。以 $\boldsymbol{k}$ 方向爲座標軸。Schrödinger 方程式 (VI-60) 的波函數可寫作下式

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{k}\sum_l(2l+1)i^l\frac{1}{r}u_l(r)P_l(\cos\theta) \qquad \text{(VI-88)}$$

---

* 此法稱爲 Faxen Holtzmark 法 (1927年)

u_l 乃下方程式之解

$$\frac{d^2u_l}{dr^2}+\left[k^2-U(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u_l=0 \qquad \text{(VI-89)}$$

$$U(r)=\frac{2m}{\hbar^2}V(r)。 \qquad \text{(VI-90)}$$

(89) 式有二獨立解，其在 r 值極大處 $(U(r)\to 0)$ 的趨近式爲**

$$u_l\to rj_l(hr), \qquad u_l\to rn_l(kr) \qquad \text{(VI-91)}$$

我們求一個函數 $u_l(r)$，有下列的特性的:

$$u_l(0)=0$$

$$u_l(r)=k_r[A_lj_l(kr)-B_ln_l(kr)] \qquad \text{(VI-93}a\text{)}$$

$$\equiv C_l\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right) \qquad \text{(VI-93)}$$

A_l, B_l 爲常數，C_l, δ_l 乃

$$C_l^2=A_l^2+B_l^2, \qquad \text{(VI-94a)}$$

$$\tan\delta_l=\frac{B_l}{A_l}。 \qquad \text{(VI-94b)}$$

以 (93) 代入 (88) 式，即得 $r\to\infty$ 時 $u_l(r)$ 的趨近式

$$\Psi(\mathbf{r})\longrightarrow\frac{1}{2ikr}\sum_l(2l+1)C_l\{exp(ikr+i\delta_l)$$
$$-(-1)^l exp(-ikr-i\delta_l)\}P_l(\cos\theta) \qquad \text{(VI-95)}$$

由 (VI-63) 式，將 $f(\theta)$，未知的函數，按全集 $P_l(\cos\theta)$ 展開

---

* 此法稱爲 Faxen-Holtzmark 法 (1927年)

** $j_l(x)=\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{l+\frac{1}{2}}(x)$, $n_l(x)=(-)^{l+1}\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{-l-\frac{1}{2}}(x)$, (VI-92)

x 極大時，此二 Bessel 函數趨近於

$$j_l(x)\to\frac{1}{x}\sin\left(x-\frac{l\pi}{2}\right), \qquad n_l(x)\to-\frac{1}{x}\cos\left(x-\frac{l\pi}{2}\right)。$$

如下:

$$f(\theta)=\frac{i}{2k}\sum_{l}(2l+1)a_{l}P_{l}(\cos\theta) \qquad \text{(VI-96)}$$

同時將 $e^{ikz}=exp(ikr\cos\theta)$ 展開

$$e^{ikz}=\sum(2l+1)i^{l}j_{l}(kr)P_{l}(\cos\theta) \qquad \text{(VI-97)}$$

以 (96), (97) 代入 (63) 式, 與 (95) 比較, 卽得

$$a_{l}=1-exp(2i\delta_{l}) \qquad \text{(VI-98)}$$

$$C_{l}=exp(i\delta_{l})$$

故 (96) 式乃成

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{l}(2l+1)[exp(2i\delta_{l})-1]P_{l}(\cos\theta) \qquad \text{(VI-99)}$$

由 (78), 卽得總截面

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^{2}}\sum_{l}(2l+1)\sin^{2}\delta_{l}。 \qquad \text{(VI-100)}$$

(99) 式的 $f(\theta)$ 係一複數, 其虛數部分爲

$$Imf(\theta)=\frac{1}{k}\sum_{l}(2l+1)\sin^{2}\delta_{l}\ P_{l}(\cos\theta) \qquad \text{(VI-101)}$$

由 (101) 及 (100), 卽得下關係——總截面與射幅前向値的關係

$$I_{m}f(0)=\frac{k}{4\pi}\sigma。 \qquad \text{(VI-102)}$$

此關係稱曰"光的定理" (optical theorem)。

(93) 式中的"相移" (phase shift) δ_{l} 的意義, 可闡明如下。

設一自由粒子（即場 $U=0$）的波函數爲 $v_l(r)$，

$$\frac{d^2v_l}{dr^2}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]v_l=0, \qquad \text{(VI-103)}$$

其解即三角 Bessel 函數 $v_l=rj_l(kr)$。由（92）式，其 r 大時的趨近式爲

$$v_l(r)=rj_l(k_l)\longrightarrow\frac{1}{k}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right) \qquad \text{(V-104)}$$

以此與（93）式 $u_l(r)$ 的趨近式比較，得見 δ_l 乃波函數 $u_l(r)$ 因 $U(r)$ 場作用，在 r 值大處，其相（對 $v_l(r)$ 波）的變易。δ_l 之值，可獲得如下。由（89）及（103）二式，即得

$$\int_0^\infty\left[v_l\frac{d^2u_l}{dr^2}-u_l\frac{d^2v_l}{dr^2}\right)dr=\int_0^\infty v_lU(r)u_ldr$$

或

$$\left[v_l\frac{du_l}{dr}-u_l\frac{dv_l}{dr}\right]_0^\infty=\int_0^\infty v_lU(r)u_ldr \qquad \text{(V-105)}$$

由（93）及（104）及此式，即得

$$\sin\delta_l=-\int_0^\infty\sqrt{\frac{\pi kr}{2}}J_{l+\frac{1}{2}}(kr)U(r)u_l(r)dr \qquad \text{(V-106)}$$

此式中之 $u_l(r)$，係（89）式之解，有下特性的

$$u_l(0)=0 \qquad \text{(V-107)}$$

$$u_l(r)\longrightarrow\frac{1}{k}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)。$$

（106）式中之 $u_l(r)$，本身即含有 δ_l（如（107）式），故 δ_l 不能直接由（106）計算得來。然如場 $U(r)$ 係極“弱”的（即 δ_l 之值甚小之意），我們可作一近似計算，代（106）中之 u_l 以自由

粒子的 $v_l(r)$（即（104）式)。如是，則

$$\sin\delta_l \simeq \delta_l \simeq -\frac{\pi}{2}\int_0^\infty [J_{l+\frac{1}{2}}(kr)]^2 U(r) r dr。 \qquad \text{(V-108)}$$

以此代入（99）式，可得 $f(\theta)$ 的近似式

$$f(\theta) \simeq -\frac{\pi}{2k}\sum_l (2l+1) P_l(\cos\theta) \int_0^\infty [J_{l+\frac{1}{2}}(kr)]^2 U(r) r dr \qquad \text{(V-109)}$$

如用下定理

$$\frac{\sin qr}{qr} = \frac{\pi}{2kr}\sum_l (2l+1)[J_{l+\frac{1}{2}}(kr)]^2 P_l(\cos\theta), \qquad \text{(V-110)}$$

$$q = 2k\sin\frac{\theta}{2}, \qquad \boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}'$$

$\hbar\boldsymbol{k}'$ 乃散射後粒子的動量（$|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}'|$），$\theta$ 爲 $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{k}'$ 間的散射角，則（109）式成

$$f(\theta) \simeq -\int_0^\infty U(r)\frac{\sin qr}{q} r dr \qquad \text{(V-111)}$$

由（78)，即得

$$\sigma = \iint \left[\int_0^\infty \frac{2m}{\hbar^2} V(r)\frac{\sin qr}{q} r dr\right]^2 \sin\theta d\theta d\varphi \qquad \text{(V-112)}$$

此式與（82）式所謂 Born 近似式相同。故於（108）式所作的近似計算（以 v_l 代（106）式中之 u_l)，即係 Born 近似法（73）也。*

---

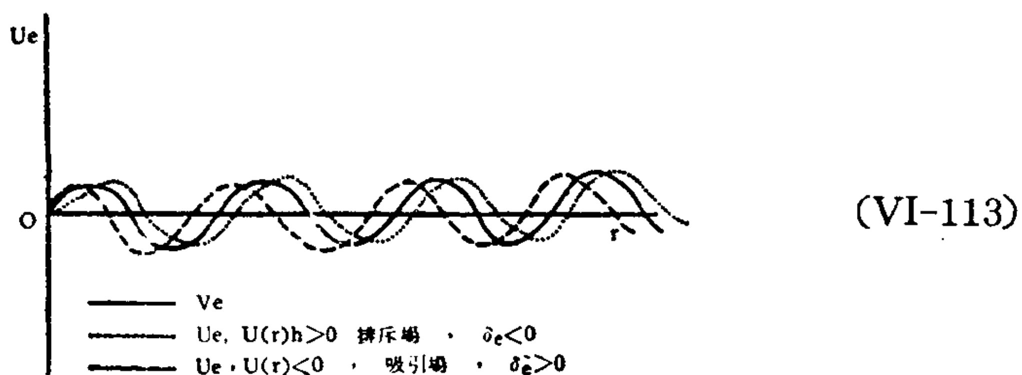
* 此結果並非偶然的。(73)　Born 近似值，乃係以平面波 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}$ 代（72）式中的 $\Psi(\boldsymbol{r}')$ 而得者。此正是（108）式之以自由粒子之 v_l 代（106）式中之 u_l 也。

由（108）式，得見：

$$\text{如 } U(r) \text{ 係吸引場，則 } \delta_l > 0, \tag{VI-112}$$

$$\text{如 } U(r) \text{ 係排斥場，則 } \delta_l < 0。$$

此可以下圖表之



(VI-113)

附錄甲

Stark 效應： 抛物線座標法

茲定義抛物線座標 (parabolic coordinates) 如下*

$$x=\sqrt{\xi\eta}\ \cos\phi,\qquad y=\sqrt{\xi\eta}\ \sin\phi,\quad z=\frac{1}{2}(\xi-\eta) \tag{VIA-1}$$

故

$$r=\frac{1}{2}(\xi+\eta)$$

$$dxdydz=\frac{1}{4}(\xi+\eta)d\xi d\eta d\phi \tag{VIA-2}$$

設$\mathcal{E}$之方向爲 $-z$ 軸，波動方程式爲

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial\Psi}{\partial\eta}\right)+\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\xi}+\frac{1}{\eta}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2}$$

$$+\frac{\mu}{2h^2}\left\{E(\xi+\eta)+2Ze^2+\frac{1}{2}e\,\mathcal{E}\,(\xi^2-\eta^2)\right\}\Psi=0 \tag{VIA-3}$$

使

$$\Psi=F(\xi)G(\eta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi},\quad m=\pm\ \text{整數} \tag{IVA-4}$$

(VIA-3) 乃分離爲

$$\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{dF}{d\xi}\right)+\frac{\mu}{2h^2}\left[E\xi+2Ze^2\beta_1-\frac{m^2h^2}{2\mu\xi}+\frac{1}{2}e\,\mathcal{E}\xi^2\right]F=0 \tag{VIA-5}$$

---

* (VA-1) 亦可寫作下式

$$\xi=r-z,\qquad \eta=r+z,\qquad \phi=\tan^{-1}(y/x) \tag{VIA-1a}$$

$$\frac{d}{d\mu}\left(\eta\frac{dG}{d\eta}\right)+\frac{\mu}{2\hbar^2}\left[E\eta+2Ze^2\beta_2-\frac{m^2\hbar^2}{2\mu\eta}-\frac{1}{2}e\mathcal{E}\eta^2\right]G=0 \tag{VIA-6}$$

$$\beta_1+\beta_2=1 \tag{VIA-7}$$

如 $\mathcal{E}=0$，上二方程式可以聯附 Laguerre 多項式解之，其結果如下：

$$F(u)=u^{\frac{1}{2}|m|}e^{-\frac{u}{2}}L^{|m|}_{k_1+|m|}(u) \tag{VIA-8}$$

$$G(v)=v^{\frac{1}{2}|m|}e^{-\frac{v}{2}}L^{|m|}_{k_2+|m|}(v) \tag{VIA-9}$$

$$u=\frac{\xi}{na},\quad v=\frac{\eta}{na},\quad a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

$$k_1+k_2+|m|+1=n$$

$$n\beta_1=k_1+\frac{1}{2}|m|+\frac{1}{2},\quad n\beta_2=k_2+\frac{1}{2}|m|+\frac{1}{2} \tag{VIA-10}$$

k_1，$k_2\geq 0$，整數。

$$E_n^0=-\frac{Z^2\,hcR}{n^2}$$

$$\Psi^0_{n,k,m}(\xi,\eta,\phi)=\left[\frac{2\;k_1!k_2!}{a^3n^4[(k_1+|m|)!\,(k_2+|m|)!]^3}\right]^{1/2}\times F(u)F(v)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \tag{VIA-11}$$

$$H^{(1)}=-e\mathcal{E}z=-\frac{1}{2}e\mathcal{E}(\xi-\eta) \tag{VI-12}$$

$$\langle n,k_1,m|H^{(1)}|n,k_1',m'\rangle=-\frac{3}{2}n(k_1-k_2)ae\mathcal{E}\,\delta_{k_1,k_1'}\delta_{m,m'} \tag{VIA-13}$$

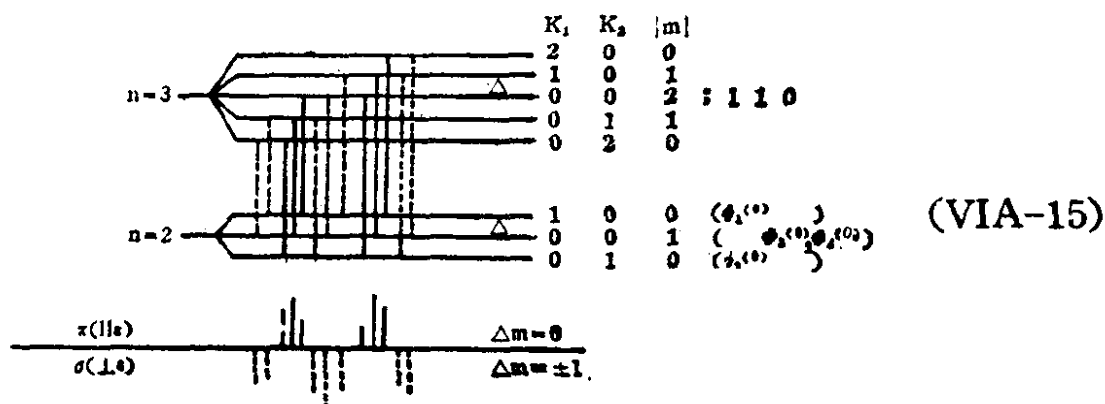
故 $H^{(1)}$ 祇有對角元素

$$E^{(1)}=\langle n,k_1,m|H^{(1)}|n,k_1,m\rangle$$

$$=-\frac{3}{2}n(k_1-k_2)e\mathcal{E}a \qquad \text{(VI}A\text{-14)}$$

故無需再作 (VI-30) 之么正變換矣。

$E^{(1)}$ 與 m 之符號無關，故凡 $m\neq 0$ 之態皆有簡併度二。下圖示 $n=2$, 3 在電場之情形



(VIA-15)

$n=2$ 兩態間之能差 Δ 爲 $3ae\mathcal{E}$；$n=3$ 之 Δ 則爲 $\frac{9}{2}ae\mathcal{E}$。$n=2$ 之四 $\Psi^0_{n,k_1,m}(\xi,\eta,\phi)$，可證明與 (VI-58) 式中之四 $\phi^{(0)}_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ 相等（此證可留給讀者爲習題)。

(VIA-15) 之圖，示 H_α 線之 Stark 效應。每 σ 分線（電向量與 $\mathcal{E}$ 垂直）當沿 $\mathcal{E}$ 方向觀察時，皆不呈偏極態，蓋每一 $\Delta m=1$ 輻射，同時有 $\Delta m=-1$ 而頻率相同之輻射，二者重疊，其相反之偏極互抵消也。此情形與 Zeeman 效應不同（見第八章第 6 節)。

(VI-14) 之結果，與量子論之結果相同。見本書第二册量子論與原子結構，乙部第八章，第 189 頁，(VIII-16)。

以（VIA-11）作第二階，第三階之微擾計算，其結果如下

$$E^{(2)}=-\frac{a^3\mathcal{E}^2}{16}n^4[17n^2-3(k_1-k_2)^2-9m^2+19]$$

(VIA-16)

$$E^{(3)}=\frac{3}{32}\frac{a^5\mathcal{E}^3}{e}n^7(k_1-k_2)[23n^3-(k_1-k_2)^2+11m^2-71]$$

(VIA-17)

（VA-16）式除末項"19"外，與量子論所得之結果相同。實驗之結果，與（VIA-16）遠較爲吻合。

〔文獻可參閱 Condon and Shortley: Theory of Atomic Spectra〕

附錄乙

Coulomb 場的散射——拋物線座標法

附錄（甲）已示 Coulomb 場的本徵值（穩定態），可用拋物線座標解波方程式求得。下文將用拋物線座標，求連續譜函數。此函數在 Coulomb 場散射問題，較用圓球座標的函數爲適宜。其故如下。

在有中心位場的系統，圓球座標（r,θ,φ）確是自然的座標。在散射（包括撞碰）問題，粒子於遠距離的函數，可以圓球波及一平面波的重疊爲趨近式，如（VI-51）然。惟當位場係 Coulomb（或 $V=\frac{a}{r^n}$，$n<1$）的情形，則平面波及圓球波皆非波函數的趨近式，蓋 Coulomb 場的距程（range）甚大（謂爲“無限大”，蓋散射總截面 σ 係無限大也，見（VI-75）式），粒子即遠離場心，仍受到場的影響。

如用拋物線座標，則可得 Coulomb 場的正確波函數，正確的表出趨近式，正適散射問題。

現考慮 Coulomb 場的散射方程式（IV-159）。如（VI-71）

$$V(r)=\frac{Zze^2}{r}, \quad (\text{如 } z=-1\text{，則係電子的散射})$$

使

$$(mv)^2=\hbar^2k^2=2mE, \ \alpha=\frac{mZze^2}{\hbar^2h}=\frac{Zze^2}{\hbar v} \qquad (\text{VIB-1})$$

(IV-159) 式乃成

$$\left(\nabla^2+k^2-\frac{2k\alpha}{r}\right)\Psi(r)=0 \qquad \text{(VIB-2)}$$

玆引入 (VIA-1) 式之拋物線座標 ξ,η,ϕ，並作下假設*

$$\Psi(r)=e^{ikz}F(\xi), \qquad \xi=r-z, \qquad \text{(VIB-3)}$$

以此代入前式，即得

$$\xi\frac{d^2F}{d\xi^2}+(1-ik\xi)\frac{dF}{d\xi}-\alpha kF=0 \qquad \text{(VIB-4)}$$

此二次微分方程式有兩個獨立的解；其中之一，在 $r=0$ 點係規則的 (regular)，係簡併超幾何級數 (degenerate hypergeometric series)

$$F(\xi)={}_1F_1(-i\alpha;1;ik\xi)。 \qquad \text{(VIB-5)}$$

它係

$${}_1F_1(a;b;y)=1+\frac{a}{b\cdot 1}y+\frac{a(a+1)}{b(b+1)2!}y^2+\cdots \qquad \text{(VIB-6)}$$

此函數當 y 值極大時之趨近式為

$${}_1F_1(a;b;y)\longrightarrow\frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)}(-y)^{-a}G(a,a-b+1;-y)$$

$$+\frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)}e^y y^{a-b}G(1-a,b-a;y), \qquad \text{(VIB-7)}$$

$$G(s,t;y)=1+\frac{st}{y\cdot 1}+\frac{s(s+1)t(t+1)}{y^2 2!}+\cdots \qquad \text{(VIB-8)}$$

由此數式，即得 $F(\xi)$ 的趨近式

$$F(\xi)\longrightarrow\frac{e^{\frac{1}{2}\pi\alpha}}{\Gamma(1+i\alpha)}\left(1-\frac{\alpha^2}{ik\xi}\right)exp(i\alpha\ ln\ k\xi)$$

---

* 因有軸的對稱性，散射和（繞對稱軸的）ϕ 角無關。

$$-\frac{ie^{\frac{1}{2}\pi\alpha}}{\Gamma(-i\alpha)}\cdot\frac{e^{ik\xi}}{k\xi}exp(-i\alpha\ ln\ k\xi)。\qquad\text{(VIB-9)}$$

以此代入（3）式，即得

$$\Psi(r)\longrightarrow\left[1-\frac{\alpha^2}{ik(r-z)}\right]e^{ikz}e^{i\alpha ln k(r-z)}$$

$$+\frac{e^{ikr}}{r}e^{-i\alpha ln(2kr)}f(\theta)\qquad\text{(VIB-10)}$$

$$f(\theta)=\frac{Zze^2}{2mv^2}\ \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}exp\left[-i\alpha ln\left(\sin^2\frac{\theta}{2}\right)+i\pi+2i\delta\right]$$

$$\text{(VIB-11)}$$

$$exp(2i\delta)\equiv\frac{\Gamma(1+i\alpha)}{\Gamma(1-i\alpha)}$$

由（10），得見右方第一項非一平面波 e^{ikz}，而係受有 Coulomb 場影響的。同故，第二項亦非圓球波。由（11）式，

$$|f(\theta)|^2=\left(\frac{Zze^2}{2mv^2}\right)^2\frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)},\qquad\text{(VIB-12)}$$

此與（VI-74）用 Born 近似法所得的結果完全相同。

上述用拋物線座標的理論，係 G. Temple (1928) 年所得。見 Proc. Roy. Soc. A121, 673 頁。

習 題

1.　一個二維諧振盪子之動能及位能係

$$\frac{\mu}{2}(\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2)+\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2。$$

玆引入

$$\rho=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}r,\quad p_\rho=\frac{\hbar}{\omega}\dot{\rho},\quad p_\varphi=\frac{\hbar}{\omega}\rho^2\dot{\varphi}$$

波動方程式乃成

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\ \frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{2E}{\hbar\omega}-\rho^2\right]\Psi(\rho,\varphi)=0$$

證明本徵值及本徵函數爲

$$E_n=(n+1)\hbar\omega$$

$$\Psi_{nl}(\rho,\varphi)=\left[\frac{k!}{[(l+k)!]^3}\right]^{1/2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{\pm il\varphi}\,e^{-\frac{1}{2}\rho^2}L^l_{l+k}(\rho^2)$$

$$k=\frac{1}{2}(n-l),$$

$$k=\begin{cases}0,1,2,\cdots\cdots,\frac{1}{2}n & \text{如 } n=\text{偶數},\\ 0,1,2,\cdots\cdots,\frac{1}{2}(n-1) & \text{如 } n=\text{奇數}\end{cases}$$

$L^l_{l+k}(x)$ 係聯附 Laguerre 多項式，滿足（IVD-1）方程式

$$x\frac{d^2L^l_{l+k}}{dx^2}+(l+1-x)\frac{dL^l_{l+k}}{dx}+kL^l_{l+k}(x)=0$$

證明 l 有$\frac{n}{2}+1$ 個值如 n＝偶數；有 $\frac{1}{2}(n+1)$ 個值如 n＝奇

數；又態n有 $n+1$ 度簡併性。

求下列矩陣元素

$$\int_0^\infty \Psi_{nl}^* \rho^2 \Psi_{nl} \rho d\rho = n+1,$$

$$\int_0^\infty \Psi_{n+2,l}^* \rho^2 \Psi_{nl} \rho d\rho = \frac{1}{2}\sqrt{(n+2)^2 - l^2},$$

$$\int_0^\infty \Psi_{nl}^* \rho^4 \Psi_{nl} \rho d\rho = \frac{1}{2}(3n^2 + 6n + 4 - l^2)$$

如上述之二維諧振盪，受有微擾

$$H^{(1)} = k_1 \hbar\omega\rho^4,$$

求此二維非諧振盪之能 E_n，及態n之簡併情形。

2．一個三維（各向同性）諧振盪之波動方程式爲

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{1}{2}\mu\omega r^2\right]\Psi = E\Psi(r)$$

使

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}r, \quad \Psi(r) = e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) R(\rho),$$

$$R(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho^2} \rho^{l+1} F(\rho),$$

證明 $F(\rho)$ 滿足下方程

$$F''(\rho) + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - \rho\right)F' + \left[\frac{2E}{\hbar\omega} - 2l - 3\right]F = 0$$

求F及本徵值

$$E = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad n \geq l$$

證明態 n 之簡併度爲 $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$

如此諧振盪受有微擾 $H'=k_1\rho^4$，證明

$$E^{(1)}=\frac{1}{2}k_1\left[3\left(n+\frac{3}{2}\right)^2-\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+1\right]\hbar\omega$$

並證明此微擾將態 n 分爲

$\frac{1}{2}(n+2)$ 態，如 $n=$偶數，

$\frac{1}{2}(n+1)$ 態，如 $n=$奇數。

3. 設 Hamiltonian 矩陣爲

$$\begin{vmatrix} E_{11}+\lambda V_{11} & \lambda V_{12} \\ \lambda V_{21} & E_{22}+\lambda V_{22} \end{vmatrix},\quad V_{12}=V_{21}$$

(a) 求其正確的本徵值 ϵ_1，ϵ_2

(b) 用微擾法，計算本徵值（假設 $\left|\frac{\lambda V_{12}}{E_{22}-E_{11}}\right|\ll 1$）

(c) 將正確值 ϵ_1，ϵ_2 以 λ 的級數展開，與 (b) 結果比較

(d) 討論 $E_{11}=E_{22}$ 的情形。

4. 計算一個電子在氫原子（在基態 $n=1$）的靜電場之散射。

註：用 Born 近似法。

5. 設一維空間之場 $V(x)$ 如下：

(A)：　$V(x)=-V_0$，　　$0\leq x\leq x_0$，

　　　$V(x)=0$，　　$x_0<x$。

計算該場對一粒子的散射相移 δ （用正確計算理論）。

如 $V(x)$ 場爲

(B): $V(x)=+V_0$, $0\leq x\leq x_0$;

$V(x)=0$, $x_0<x$,

計算此場散射 δ。

第七章

微擾理論——態間的躍遷

1. Dirac 的微擾理論

由第四章第1節，及第五章（V-93）式，我們已知量子力學的基本假定之一，乃 Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi^0}{\partial t}=H_0\Psi^0 \tag{VII-1}$$

此方程式乃係一個系統的態 Ψ^0 與時變遷的定律。因其係 t 的一次微分方程式，故其解需要 Ψ 之開始條件（即在 $t=0$ 時的 Ψ 函數）。如 Ψ^0 係按 H_0 的本徵函數 Ψ^0_m 展開（見（III-54））

$$\Psi^0(q_1,\cdots,q_n,t)=\sum_n a^0_m\Psi^0_m(q_1,\cdots,q_n)exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_mt\right), \tag{VII-2}$$

$$(H_0-E^0_m)\Psi^0_m=0, \tag{VII-3}$$

又在 $t=0$ 時

$$\Psi^0(q_1,\cdots,q_n,0)=f(q_1,\cdots,q_n), \tag{VII-4}$$

則

$$a^0_m=\int f(q_1,\cdots,q_n)\,\Psi^{*0}_m(q_1,\cdots,q_n)dq_1\cdots dq_n。 \tag{VII-5}$$

設上述的系統，其 Ψ_m^0 皆已知之，惟於 $t=t_0$ 時，外加一微擾 H_1 於該系統上。* 我們玆求 H_1 對該系統的影響。

當 $t\geqq t_0$ 時，第 (1) 式可寫爲

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=(H^0+\lambda H_1)\Psi, \qquad \text{(VII-6)}$$

$$\lambda=\text{參數}，\ 0\leq\lambda<1$$

我們假設 "H_1 遠小於 H^0"，意即

$$|<\Psi_m|H_1|\Psi_m>|\ll|<\Psi_m|H^0|\Psi_m>|。\qquad \text{(VII-7)}$$

Ψ 亦可如 (2) 式的展開，

$$\Psi=\sum_n a_n(t)\Psi_n^0 exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \qquad \text{(VII-8)}$$

此處的係數 a_n 不復如 (2) 式之係常數而係 t 的函數，$a_n(t)$ 可由將 Ψ 代入 (6) 式並用 (1)，(3) 所得的下式定之

$$\frac{da_n}{dt}=-\frac{i}{\hbar}\sum_m a_m(t)<n|\lambda H_1|m>exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_n^0-E_m^0)t\right\}。$$

$$\text{(VII-9)}$$

$$<n|\lambda H_1|m>=\lambda\int\Psi_n^{*0}H_1\Psi_m^0 d\tau。\qquad \text{(VII-10)}$$

欲解 (q)，玆將 $a_n(t)$ 按參數 λ 展開

$$a_n(t)=a_n^0+\lambda a_n^{(1)}(t)+\lambda^2 a_n^{(2)}(t)+\cdots \qquad \text{(VII-11)}$$

a_n^0 乃 (2) 式的常數，由開始情形 (5) 而定的。玆使

$$t=t_0\ \text{時，}\ a_n^0=1，\ a_m^0=0，\ m\neq n, \qquad \text{(VII-12)}$$

* 此處可包括下述的情形：開始時，一個電子和一個原子，在甚大的距離，故 H^0 代表一個自由電子和一個自由原子的 Hamiltonian. 現使電子射向原子，二者間的相互作用，在二者接近時爲 H_1。經此"撞碰"後，二者復分離，當二者遠隔時，此系統的 Hamiltonian 又復爲 H^0。問題是此作用 H_1 對原子及電子所生的影響。

換言之，在開始時 t_0，該系統係在 Ψ_n^0 態。現將（11）代入（9）式，分集各 λ 級，即得

$$\lambda_0: \qquad \frac{da_k^0}{dt}=0,$$

$$\lambda^1: \qquad \frac{da_k^{(1)}}{dt}=-\frac{i}{\hbar}\sum_m<k|H_1|m>a_m^0 exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_k^0-E_m^0)t\right\}, \tag{VII-13}$$

\- - - - - -

由 Ψ^0 及 Ψ 的歸一條件，得

$$\int\Psi^{*0}\Psi d\tau=a_n^{*0}a_n^0=1,$$

$$\int\Psi^*\Psi d\tau=\sum_n a_n^*(t)a_n(t)=1, \tag{VII-14}$$

此乃謂在第（8）式中之 Ψ，各態 Ψ_n^0 以幾率 $|a_n(t)|^2$ 出現。如開始 t_0 時，$a_n^0=1$ 如第（12）式，將 H_1"扭開"，則在 t 時，該系統出現（被觀察時得到的）爲 Ψ_n^0 態的幾率爲 $|a_n(t)|^2$。

玆取下情形

$$H_1=V(q)[e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}]。 \tag{VII-15}$$

以此代入（13）式並對 t 積分，即得

$$a_k^{(1)}=-<k|V|n>\left[\frac{exp\left\{\frac{i}{h}(E_k^0-E_n^0+h\omega)t\right\}-1}{E_k^0-E_n^0+h\omega}+\frac{exp\left\{\frac{i}{h}(E_k^0-E_n^0-h\omega)t\right\}-1}{E_k^0-E_n^0-h\omega}\right]。$$

如 $E_k^0-E_n^0>0$ 且 $h\omega\simeq E_k^0-E_n^0$，則第二項之值甚大，第一項可略去（如 $E_k^0-E_n^0<0$，則第一項值大而可略去第二項）。

故

$$|a_k^{(1)}(t)|^2=4|<k|V|n>|^2\ \frac{\sin^2 x}{x^2}\left(\frac{t}{2\hbar}\right)^2, \qquad \text{(VII-16)}$$

$$x=\frac{E_k^0-E_n^0-\hbar\omega}{2\hbar}t$$

$\frac{\sin^2 x}{x^2}$ 於 $x=0$ 點有一强的最大值，換言之，當 $\hbar\omega\cong E_k^0-E_n^0$ 時，該系統由態 Ψ_n^0 變遷至 Ψ_k^0 之幾率甚大。

滿足下條件

$$\hbar\omega\simeq E_k^0-E_n^0 \qquad \text{(VII-17)}$$

的情形，可分下兩種:

(1) H_1 的 ω 係有一固定值的，惟 Ψ_k^0 態係在連續譜中（或 Ψ_k^0 態有一寬度 ΔE_k^0）。

設 $\rho(E_k)dE_k$ 爲在能距 dE_k 間的態 Ψ_k^0 的數目。故由 Ψ_n^0 躍遷至 Ψ_k^0 鄰近處任何一態的幾率係

$$w=\int|a_k^{(1)}(t)|^2\rho(E_k)dE_k \qquad \text{(VII-18)}$$

如在 dE_k 間，$\rho(E_k)$ 及 $|<k|V|n>|^2$ 無大變，則由（16）式，

$$w=|<k|V|n>|^2\rho(E_k)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}\left(\frac{2t}{\hbar}\right)dx \qquad \text{(VII-19)}$$

（由於 $\frac{\sin^2 x}{x^2}$ 於 $x=0$ 的最大值甚强，故積分限極可改如上式）

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}|<k|V|n>|^2\rho(E_k)t \qquad \text{(VII-20)}$$

此幾率乃指於時間距 t 的躍遷。故每單位時間的躍遷幾率乃

$$P=\frac{w}{t}=\frac{2\pi}{\hbar}|<k|V|n>|^2\rho(E_k)。\qquad \text{(VII-21)}$$

(2) Ψ_n^0, Ψ_k^0 皆係能 E_n^0, E_k^0 極窄的態，但 ω 有一連續分布。

茲使 $\sigma(\nu)d\nu$ 爲 H_1 在頻率 $d\nu$ 間的態數。故 (18) 式的幾率 w，乃係

$$w=\int|a_k^{(1)}(t)|^2\sigma(\nu)d\nu,\quad 2\pi\nu=\omega,\qquad \text{(VII-22)}$$

$$=\sigma(\nu)|<k|V|n>|^2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2x}{x^2}\left(\frac{t}{\pi h^2}\right)dx\qquad \text{(VII-23)}$$

$$=\frac{1}{\hbar^2}|<k|V|n>|^2\sigma(\nu)t\qquad \text{(VII-24)}$$

每單位時間的躍遷幾率 P 乃

$$P=\frac{w}{t}=\frac{1}{\hbar^2}|<k|V|n>|^2\sigma(\nu)。\qquad \text{(VII-25)}$$

(20) 及 (24) 式中的時間 t，不能過長至使 w 大於 1，但亦不能過短至小於系統的週期（如 Bohr 原子中的電子繞轉週期）。本節理論，係 Dirac 氏 1926-27 年之作。*

2. 愛恩斯坦的躍遷幾率

(1) 愛恩斯坦 1917 年的躍遷理論，簡述如下**

設一（原子，或分子或其他）系統，與一電磁場間建立平衡（穩定）狀態。電磁場於頻率 ν 與 $\nu+d\nu$ 間的能密度爲 $u(\nu)d\nu$。茲

* P. A. M. Dirac, Proc, Roy. Soc. A112, 661 (1926); A114, 243 (1927)。

** 可參閱本書第二册量子論與原子結構，甲部，第九章。

取系統的兩個能態 E_m, E_n, $E_m-E_n=h\nu_{mn}$。愛恩斯坦引入“自發躍遷幾率”$A_{\downarrow n}^{m}$, “吸收躍遷幾率”$B_{\uparrow n}^{m}$ 及“誘發躍遷幾率”$B_{\downarrow n}^{m}$ 的觀念。如 N_m, N_n 係該系統在兩態 m, n 的數，則平衡態的條件爲 Boltzmann 定律

$$\frac{N_m}{N_n}=\frac{g_m}{g_n}exp(-(E_m-E_n)/kT) \qquad \text{(VII-26)}$$

及

$$N_m\left[A_{\downarrow n}^{m}+B_{\downarrow n}^{m}u(\nu_{mn})\right]=N_n B_{\uparrow n}^{m}u(\nu_{mn}) \qquad \text{(VII-27)}$$

將 (26) 式代入 (27) 式，並要求當 $h\nu/kT\ll 1$ 時，$u(v)$ 應接近 Rayleigh-Jeans 定律

$$u(\nu)\longrightarrow\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT, \qquad \text{(VII-28)}$$

即獲得下列結果

$$g_m B_{\downarrow n}^{m}=g_n B_{\uparrow n}^{m} \qquad \text{(VII-29)}$$

$$g_m A_{\downarrow n}^{m}=\frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3}g_n B_{\uparrow n}^{m} \qquad \text{(VII-30)}$$

$$u(\nu)=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}(e^{h\nu/kT}-1)^{-1} \qquad \text{(VII-31)}$$

末式即 Planck 氏黑體輻射能密度公式也。

按 (27) 式，$B_{\uparrow n}^{m}u(\nu)$ 係系統每秒由態 n 躍遷至態 m 的機率。按第 (22) 式的意義，可得下關係

$$B_{\uparrow n}^{m}u(\nu)=\frac{1}{t}|a_m^{(1)}(t)|^2 \qquad \text{(VII-32)}$$

下節將由量子力學計算上式右方（見 (23) 式）以求 $B_{\uparrow n}^{m}$。

(2) 愛恩斯坦係數 $A^{m}_{\downarrow n}$, $B^{m}_{\uparrow n}$

按古典電磁學, 一個質量 μ 電荷 e 的質點, 在電磁場 $(\boldsymbol{A}, \phi)$ 的 Hamiltonian 爲*

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{P}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi。\tag{VII-33}$$

電場$\boldsymbol{E}$及磁場$\boldsymbol{B}$由$\boldsymbol{A}$, ϕ定之

$$\boldsymbol{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t},\quad \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}\tag{VII-34}$$

Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi\tag{VII-37}$$

可寫如下式

---

* 按 Lorentz 理論, 該質點的運動方程式爲

$$\mu\ddot{\boldsymbol{r}}=e\boldsymbol{E}+\frac{e}{c}[\dot{\boldsymbol{r}}\times\boldsymbol{B}]$$

此式可見爲下 Lagrangian L 的 Lagrange 方程式

$$L=\frac{1}{2}\mu\dot{\boldsymbol{r}}^2-e\phi+\frac{e}{c}(\boldsymbol{A}\cdot\dot{\boldsymbol{r}})。\tag{VI-35}$$

廣義動量P之定義爲

$$P_x=\frac{\partial L}{\partial\dot{x}}=\mu\dot{x}+\frac{e}{c}A_x\ 等。\tag{VII-36}$$

由下 Legendre 變換, 卽得 (33) 式

$$H=\sum_x P_x\dot{x}-L$$

$$-\frac{\hbar}{i}\ \frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\Big[(P_x^2+P_y^2+P_z^2)-\frac{2e}{c}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P})+2\mu e\phi\Big]\Psi$$

(VII-38)

(38)* 式可寫爲

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+e\phi+H_1\right)\Psi=-\frac{\hbar}{i}\ \frac{\partial\Psi}{\partial\, t} \qquad \text{(VII-39)}$$

$$H_1=-\frac{e}{\mu c}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P})$$

$$=-\frac{e\hbar}{i\mu c}(\boldsymbol{A}\cdot\nabla) \qquad \text{(VII-40)}$$

H_1 可視爲一微擾。按第 I 節的方法，如假設（A_0＝常數）

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}_0e^{i(k\cdot r-\omega t)}+A_0^*e^{-i(k\cdot r-\omega t)}, \qquad \text{(VII-41)}$$

則 (25) 式中之 $<k|V|n>$ 在目前問題乃爲

$$<m|V|n>=-\frac{e\hbar}{i\mu c}\int\Psi^{*0}_m e^{ir\cdot k}(A_0\cdot\nabla)\Psi^0_n\,d\tau。$$

(VII-42)

此積分中之平面波 $e^{ik\cdot r}$，可按 Bessel 函數展開如下:

$$e^{ik\cdot r}=e^{ikr\cos\theta}$$

---

* (37) 式之項 $(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A})\ \Psi$，可展開$\left(P_x\to\frac{\hbar}{i}\ \frac{\partial}{\partial x}\right)$

$$(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A})\Psi=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P})\Psi+\frac{\hbar}{i}div\boldsymbol{A}\,\Psi$$

按 Lorentz 關係

$$div\,\boldsymbol{A}+\frac{1}{c}\ \frac{\partial\phi}{\partial t}=0。$$

如 ϕ 係系統（原子式分子）中的靜電位，則 $div\,A=0$。故得 (38) 式中之 $\frac{2e}{c}$ $(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P})$ 項。

又$\frac{e^2}{c^2}\boldsymbol{A}^2$ 在通常磁場情形下，其值甚小（見於逆磁性作用），玆略去，乃得 (38) 式。

$$c^{ikr\cos\theta}=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\sum_{l}(2l+1)i^{l}J_{l+\frac{1}{2}}(kr)P_{l}(\cos\theta) \quad \text{(VII-43)}$$

$J_{l+\frac{1}{2}}$ 係所謂三角 Bessel 函數，P_l 係 Legendre 係數（見第四章附錄丙）。由 $k=\frac{2\pi}{\lambda}$，λ 爲波長，故$kr=2\pi\frac{r}{\lambda}$。（42）式的積分中的 $\Psi_n^0(r)$ 如係一穩定態，則祇於 $r\lesssim10^{-8}cm$ 域內不甚微小。如波長 $\lambda\gg r(\simeq10^{-8}cm)$，則 kr 祇當 $kr\ll1$ 時對積分有所貢獻。惟當 $kr\ll1$ 時，$J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ 的近似值爲

$$\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}J_{l+\frac{1}{2}}(kr)\simeq(kr)^{l} \quad \text{(VII-44)}$$

以此代入（43）式，可得

$$e^{ikr\cos\theta}=1+3ikrP_1(\cos\theta)-5(kr)^2P_2(\cos\theta)+\cdots \quad \text{(VII-45)}$$

如祇取第一項（所謂電偶近似值），則（42）式成

$$<m|V|n>=-\frac{e\hbar}{i\mu c}\int\Psi_m^{*0}(A_0\cdot\nabla)\Psi_n^0d\tau \quad \text{(VII-46)}$$

右方可寫作*

$$=\frac{e\hbar}{i\mu c}(E_m^0-E_n^0)<m|A_0\cdot r|n>\frac{\mu}{\hbar^2} \quad \text{(VII-47)}$$

在（47）式之積分，取 A_0 方向爲 r 座標軸，故 $(A_0\cdot r)=A_0\,r\cos\theta$ 現將（47）式代入（16）式，再以（16）代入（32）式，即得

$$u(\nu_{mn})B_{n}^{m}=\frac{1}{t}\left(\frac{2\pi e\nu_{mn}}{\hbar c}\right)^2|A_0|^2<m|r\cos\theta|n>|^2\frac{\sin^2x}{x^2}t^2。 \quad \text{(VII-51)}$$

電磁場之能密度 $ud\nu$ 乃

$$u(\nu)d\nu=\frac{1}{4\pi}\overline{\left(\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\right)^2}$$

$$=\frac{2\pi\nu^2}{c^2}|\boldsymbol{A}_0|^2 \qquad \text{(VII-52)}$$

故

$$B_{n}^{m}=\frac{2\pi e^2}{\hbar^2}\int|\langle m|r\cos\theta|n\rangle|^2\;\frac{\sin^2 x}{x^2}\;td\nu \qquad \text{(VII-53)}$$

---

* 由 Schrödinger 方程式

$$\nabla^2\Psi_n^0+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E_n^0-e\phi)\Psi_n^0=0, \qquad \text{(VII-48)}$$

$$\nabla^2\Psi_m^{*0}+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E_m^0-e\phi)\Psi_m^{*0}=0 \qquad \text{(VII-49)}$$

以 $\Psi_m^{*0}x$ 乘（48），$\Psi_n^0 x$ 乘（49），二式相減並作積分，即得

$$-\frac{2\mu}{\hbar^2}(E_m^0-E_n^0)\int\Psi_m^{*0}\,x\Psi_n^0 d\tau=-\int[\Psi_m^{*0}x\nabla^2\Psi_n^0-\Psi_n^0 x\nabla^2\Psi_m^{*0}]d\tau$$

$$=-\int[\Psi_m^{*0}\nabla^2(x\Psi_n^0)-x\Psi_n^0\nabla^2\Psi_m^{*0}]d\tau$$

$$+2\int\Psi_m^{*0}\frac{\partial}{\partial x}\Psi_n^0\;dx \qquad \text{(VII-50)}$$

或

$$i\mu\omega_{mn}x_{mn}=p_{mn} \qquad \text{(VII-50a)}$$

右方首一積分可藉 Green 氏定理變換成一面的積分。如 Ψ_m^0，Ψ_n^0 在 r 大處遞減够速，則此面積分等於零。以（50）代入（46）式，即得（47）式

由（16），$t d\nu = t\dfrac{d\omega}{2\pi} = \dfrac{dx}{\pi}$。故

$$B_{\stackrel{\downarrow}{n}}^{m} = \frac{2\pi}{\hbar^2}|<m|er\cos\theta|n>|^2。\qquad \text{(VII-54)}$$

$er\cos\theta$ 係電偶矩在 $\boldsymbol{A}_0$ 方向之分量。因電偶矩 $\boldsymbol{M}=e\boldsymbol{r}$ 對 $\boldsymbol{A}_0$ 的方向係無規分布的，故可取平均值 $\dfrac{1}{3}|<m|M|n>|^2$

$$B_{\stackrel{\downarrow}{n}}^{m} = \frac{2\pi}{3\hbar^2}|<m|e\boldsymbol{r}|n>|^2 \qquad \text{(VII-55)}$$

再由（30），得

$$A_{\stackrel{\downarrow}{n}}^{m} = \frac{g_n}{g_m}\ \frac{64\pi^4\nu_{mn}{}^3}{3hc^3}|<m|e\boldsymbol{r}|n>|^2 \qquad \text{(VII-56)}$$

此二式乃電偶躍遷的愛恩斯坦係數（機率）*。

我們務須注意：自發躍遷幾率 $A_{\stackrel{\downarrow}{n}}^{m}$ 在此係由平衡條件（26）至（31）式間接得來的。由系統與電磁場相互作用直接的計算 $A_{\stackrel{\downarrow}{n}}^{m}$，則有待 Dirac 的輻射量子論之。（見本書第七册第九章）

3. 色散理論

按古典電磁學，一個簡諧振盪電子（頻率 ω_0，質量m）在電磁場 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0e^{i\omega t}$ 下，其運動方程式爲*

$$\ddot{\boldsymbol{r}} + \omega_0^2\boldsymbol{r} + \gamma\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{eE_0}{m}e^{i\omega t} \qquad \text{(VII-57)}$$

---

* 由此得選擇定則，見第八章第1節

* 參閱本書第三册電磁學第六章第4，6節（VI-56），（VI-80）至（VI-89）各式。第（VI-89）式的分母末項應爲 $\gamma^2\omega^2/(\omega_0^2-\omega^2)$。

$$\gamma=\frac{e^2\omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 mc^3}。\qquad\text{(VII-58)}$$

由此式，可得

$$電偶矩=er=\frac{e^2E_0}{m}\ \frac{e^{i\omega t}}{(\omega_0^2-\omega^2)+i\gamma\omega}\qquad\text{(VII-59)}$$

$$折射率=n=\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}=n_r-in_i\qquad\text{(VII-60)}$$

$$n_r\cong 1+\frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m}\ \frac{1}{\omega_0^2-\omega^2+\gamma^2\omega^2\dfrac{1}{\omega_0^2-\omega^2}}\qquad\text{(VII-61)}$$

(61) 式中之N係每單位體積的振盪電子數。如介質有頻率不同的振盪電子，頻率 ω_s 者每單位體積有 N_s 個，則 (61) 式將代以

$$n_r\cong 1+\frac{e^2}{2\epsilon_0 m}\sum_s\frac{N_s}{\omega_s^2-\omega^2+\dfrac{1}{\omega_s^2-\omega^2}\gamma^2\omega^2}。\qquad\text{(VII-62)}$$

上述結果乃古典電子論的色散理論。在量子論（量子力學未發展前）中，按 Bohr 的原子理論，一個原子（或分子）可有無數的吸收光譜線，如開始態的量子數爲 t，終態爲 s，則吸收光譜線頻率爲

$$\hbar\omega_{st}=E_s-E_t,\ \ E_s-E_t>0。\qquad\text{(VII-63)}$$

每一個原子可有無限數的 ω_{st}。玆引入一"振盪强度" f_{st} (oscill-ator strength)，其定義乃代 (61), (62) 式以

$$n_r\cong 1+\frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m}\sum_s\frac{f_{st}}{\omega_{st}^2-\omega^2}\qquad\text{(VII-64)}$$

(略去因減幅 damping 而來的有 γ 因子的項)

如輻射的頻率 ω 遠高於 ω_{st}（如由極短波的X光，或 gamma

線)，則 (47) 式成

$$n_r \cong 1 - \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m\omega^2}\sum_s f_s t \qquad \text{(VII-65)}$$

如 (61) 式的電子爲自由電子 (卽 $\omega_0=0$)，則 (略去 γ 項)

$$n_r \cong 1 - \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m\omega^2} \qquad \text{(VII-66)}$$

由此二式，卽得所謂 Thomas-Kuhn 的和的定則 (sum rule)

$$\sum_s f_{st}=1，與始態\ t\ 無關。 \qquad \text{(VII-67)}$$

上文已示由 (59) 式的電偶矩 $\boldsymbol{M}=e\boldsymbol{r}$，可得 (61) 式的 n_r；故 (64) 式的 n_r，相應於電偶矩 (略去 γ 項)

$$M=\frac{e^2E_0e^{i\omega t}}{m}\sum_s\frac{f_{st}}{\omega_{st}^2-\omega^2} \qquad \text{(VII-68)}$$

下文將由量子力學導出 (68) 式的形式，其 f_{st} 乃滿足 (67) 式關係的。

玆取一自由系統 (原子或分子)，其 Hamiltonian，本徵値 E_n，本徵函數 Ψ_n 爲

$$(H_0-E_n)\Psi_n=0 \qquad \text{(VII-69)}$$

設有輻射，其向量位爲 A。故其微擾 H_1 爲

$$H_1=-\frac{e}{\mu c}(A\cdot p)=-\frac{e\hbar}{imc}(A\cdot\nabla)。\text{(見 (VII-40))}$$

(VII-70)

$$A=A_0\,e^{i(k\cdot r-\omega t)}+A_0^*\,e^{-i(k\cdot r-\omega t)}, \qquad \text{(見VII-41))}$$

(VII-71)

Schrödinger 方程式爲

$$(H_0+H_1)\Psi=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}\text{（見（VII-39））}$$

(VII-72)

玆按 Dirac 法，使

$$\Psi=\sum a_n(t)\,\Psi_n exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)\text{（見（VII-8））}$$

(VII-73)

如（VII-9）式，卽得

$$\frac{da_k}{dt}=-\frac{i}{\hbar}\sum_m \langle k|H_1|m\rangle a_m(t)\;\; exp\left(\frac{i}{\hbar}\omega_{km}t\right)$$

（見（VII-10））　　(VII-74)

玆取電偶的近似値，（於(VII-45）式祇取第一項），使

$$A_x=\frac{eE}{2\omega i}(e^{-i\omega t}-e^{i\omega t})。\qquad \text{(VII-75)}$$

故此代表一電場，沿 x—軸，

$$E_x=-\frac{1}{c}\;\frac{\partial A_x}{\partial t}=E_0\cos\omega t \qquad \text{(VII-76)}$$

$$H_1=-exE_0\cos\omega t=-\frac{1}{2}exE_0(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$$

(VII-77)

(74）式之積分，係按下述開始條件:

$$t=0\text{ 時，}a_n=1,\;a_m=0\text{ 如 }m\neq n。\qquad \text{(VII-78)}$$

$$a_k(t)=\frac{eE_0x_{kn}}{2\hbar}\left\{\frac{e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}-1}{\omega_{kn}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}-1}{\omega_{kn}-\omega}\right\}\quad \text{(VII-79)}$$

見（VII-15）下一方程式。

以（78)，（79）代入（73）式，卽得

$$\Psi=\Psi_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}+\sum_{k\neq n}a_k(t)e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}}\Psi_k \qquad \text{(VII-80)}$$

電偶 $M=ex$ 之預期值乃

$$(\Psi, ex\Psi)=ex_{nn}+e\sum_{k\neq n}(a_k(t)e^{i\omega_{nk}t}x_{nk}+a_k^*(t)e^{-i\omega_{nk}t}x_{kn}), \qquad \text{(VII-81)}$$

以 (79) 式代入此式，

$$(\Psi, ex\Psi)=ex_{nn}+\frac{e^2E}{\hbar}\sum_{k\neq n}\frac{2\omega_{kn}}{\omega_{kn}^2-\omega^2}|x_{kn}|^2(\cos\omega t-\cos\omega_{nk}t) \qquad \text{(VII-82)}$$

以此與 (68) 式比較，故得

$$f_{kn}=\frac{m}{\hbar}2\omega_{kn}|x_{kn}|^2 \qquad \text{(VII-83)}$$

$$=\frac{m}{\hbar}(\omega_{kn}x_{kn}x_{nk}-\omega_{nk}x_{nk}x_{kn})。$$

由 (VII-50a)，

$$im\omega_{kn}x_{kn}=p_{kn}$$

故

$$f_{kn}=\frac{i}{\hbar}(p_{nk}x_{kn}-x_{nk}p_{kn})$$

$$\sum_k f_{kn}=\frac{i}{\hbar}(px-xp)_{nn}=1 \qquad \text{(VII−84)}$$

此乃 (67) 式也。

由 (83) 式，可見

$$f_{kn}>0 \quad 如 \quad \hbar\omega_{kn}=E_k-E_n>0 \qquad \text{(VII-85a)}$$

$$f_{kn}<0 \quad 如 \quad \hbar\omega_{kn}=E_k-E_n<0 \qquad \text{(VII-85b)}$$

$f_{kn}<0$ 可發生於 n 態係一激起態時。$E_k<E_n$ 引致"負的色散"效

應 (negative dispersion)。此現象由 R, Ladenburg, H. Kopfermann 於氖氣體的實驗發現之,

下表示鈉原子的主系光譜線 $3s\ ^2S-np\ ^2P$ 的 f_{n3} 值

$3s-np$	$\lambda(A)$	$f_{n3}(83)$ 或	f_{n3} 實驗	
$n=3$	5893	0.975	1.000	絕對值
4	3303	0.0144	0.0144	相對值
5	2853	0.00241	0.00211	相對值
6	2680	0.00098	0.00065	相對值

(VII-86)

4. 位場散射

第 1 節的微擾理論的另一應用,乃一個粒子爲一位場散射的問題。

設開始時有粒子以動量 $\boldsymbol{p}_0=\hbar\boldsymbol{k}_0$ 自由運行。在 $r=0$ 鄰近處有一位場 $V(r)$。粒子經此場後,其動量 $\boldsymbol{p}$ 改其方向而其絕對值不變 $p=\hbar k$, $|\boldsymbol{p}|=|\boldsymbol{p}_0|$。設粒子的密度爲$\frac{1}{\Omega}$(每體積 Ω 中有一粒子)。粒子的態爲(歸一條件)

$$\Psi_0=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}},\qquad \Psi=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad \text{(VII-87)}$$

我們假設 Ω 體積大於 V 的矩程。

第 (21) 式中的 $\rho(E_k)dE_k$, 可由一長方盒 $L_1L_2L_3$ 中駐波

之數計算之（見本書第二册量子論與原子結構第 9 頁）。由

$$p=\frac{h}{\lambda}=\hbar k$$

得

$$\rho_\lambda d\lambda=\frac{1}{8}dn_1dn_2dn_3=\frac{L_1L_2L_3}{(2\pi)^3}dk_xdk_ydk_z$$

$$=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}k^2dk\ \sin\theta d\theta d\varphi,\quad \Omega=L^3, \qquad \text{(VII-88)}$$

$$\rho(E_k)dE_k=\frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3}p^2dp\ d\cos\theta\ d\varphi$$

$$=\frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3}\mu p\ dE_k\ d\cos\theta\ d\varphi \qquad \text{(VII-89)}$$

θ，φ 乃 $\boldsymbol{k}$ 的角座標。

由 Ψ_0 躍遷至 Ψ 的每秒幾率P，按（21）式，乃

$$P=\frac{2\pi}{\hbar}\iint\left|\frac{1}{\Omega}\int e^{i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}}V(r)d\boldsymbol{r}\right|^2\frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3}\mu p d\cos\theta d\varphi$$

$$\text{(VII-90)}$$

粒子的速度 $v=p/\mu$。每秒經過的粒子數爲$\frac{v}{L}=\frac{p}{\mu L}$。每一粒子被散射（由 $\boldsymbol{p}_0=\hbar\boldsymbol{k}_0$ 至 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 態）的（每秒）幾率乃係

$$P_0=\frac{P}{\left(\dfrac{p}{\mu L}\right)}=\frac{L}{\Omega}\left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2\iint\left|\int e^{i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}}V(r)d\boldsymbol{r}\right|^2\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\text{(VII-91)}$$

玆定義散射微分截面 $d\sigma$ 如下:

$$d\sigma=\frac{dP\ \text{(90) 式}}{\text{每秒經過單位面積的粒子數}} \qquad \text{(VII-92)}$$

$$=\frac{dP}{\left(\frac{v}{L\cdot L^2}\right)}=\frac{\Omega}{v}dP$$

$$=\left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2\left|\int e^{i(k_0-k)\cdot r}V(r)\,dr\right|^2\sin\theta d\theta d\varphi$$

(VII-93)

此式的因次是面積。散射的總截面 σ 乃

$$\sigma=\iint d\sigma \qquad \text{(VII-94)}$$

(93), (94) 所得之結果，與用穩定態微擾理論（第五章（VII-82)式）完全相同。

於此，我們務須指出下三點:

(1) 以平面波表射入及射出的電子（見（87）式），乃係一近似法，稱爲 Born approximation。此近似式祇適用於電子的能甚大時 （即電子的動能，遠大於電子在位場所受的作用)。

(2) Born 近似式（87），祇當電子在大距離 r 時所受位場的影響極小時適用（換言之於 $V(r)$ 的距程 (range) 甚小，如 $V\propto e^{-r/a}$，或 $V\propto r^{-6}$ 等，時適用。Coulomb 場的距程是所謂“無限大”的，平面波應不適用。

(3) 惟按第六章（VI-72, 73）作了此 Born 近似法，而應用其結果於 Coulomb 場（83）時，竟獲得正確的結果（86）式（見第六章附錄乙用拋物線座標所得的正確結果（VI-86))。此乃 Coulomb 場的特殊情形，非一般都如此的。

5. 重新組合的撞碰 (rearrangement collisions)

我們考慮下述的問題: 兩個粒子A, B（二者可能是原子、分子; 二者可相同; 其中之一可能是單一的如電子)。經撞碰後,可能仍是A, B, 如下式



$$A+B\longrightarrow A+B, \qquad \text{(VII-95)}$$

但亦可重新組合而成另兩個粒子, 如



$$A+B\longrightarrow C+D。 \qquad \text{(VII-96)}$$

問題是從兩粒子間的交互作用, 用微擾理論計算上二情形的幾率。(95) 過程稱爲直接撞碰, (96) 稱爲重新組合撞碰。

設 A, B 二者遠離（二者間無交互作用）時, 該整個系統（A與B）的 Hamiltonian 爲 $H_0(A+B)$。

$$H_0(A+B)=H_0(A)+H_0(B) \qquad \text{(VII-97)}$$

其本徵值及本徵態爲

$$(H_0(A+B)-E_n^0(A+B))u_n=0 \qquad \text{(VII-98)}$$

當A, B接近時, 二者間的交互作用爲 V_{AB}。Schrödinger 方程式爲（見下 (110) 式）

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\,(A+B)\right]\Psi=V_{AB}\Psi。 \qquad \text{(VII-99)}$$

由 u_a 態至 u_n 態的幾率, 可按本章第 1 節理論計算之。將 (99) 式之 Ψ 按 (98) 方程式之全集 u_n 展開*

---

* 對n之和, 包括對連續譜 u_k 的k積分。下文 (107) 式同此。

$$\Psi=\sum_n a_n(t)u_n\ exp(-iE_n^0(A+B)t/h) \quad \text{(VII-100)}$$

開始態爲 u_0，換言之，

$$a_0(0)=1,\ a_n(0)=0,\ n\neq 0 \quad \text{(VII-101)}$$

如

$$\int d\tau u_n^* V_{AB}[\Psi-u_0 exp(-iE_0^0 t/\hbar)]$$
$$\ll\int d\tau u_n^* V_{AB}u_0 exp(-iE_0^0 t/h), \quad \text{(VII-102)}$$
$$E_0^0\equiv E_0^0(A+B)$$

則可獲如（VII-21）的每秒幾率

$$P_{A+B}=\frac{2\pi}{\hbar}|<u_n|V_{AB}|u_0>|^2\rho(E_n^0)。 \quad \text{(VII-103)}$$

現在考慮“重新組合”撞碰（96)。當C，D分離甚遠，二者間無何交互作用，二者之 Hamiltonian 爲

$$H_0(C+D)=H_0(C)+H_0(D) \quad \text{(VII-104)}$$

其本徵值及本徵態爲

$$(H_0(C+D)-E_n^0(C+D))v_n=0 \quad \text{(VII-105)}$$

當C，D 接近時，二者間之交互作用爲 V_{CD}，Schrödinger 方程式爲（見下（110）式）

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0(C+D)\right]\Psi=V_{CD}\Psi \quad \text{(VII-106)}$$

欲求由 $H_0(A+B)$ 之本徵態 u_0 躍遷至 $H_0(C+D)$ 的本徵態 v_n 之幾率，我們將 Ψ 按 $H_0(C+D)$ 的全集 v_n 展開

$$\Psi=\sum_n b_n(t)v_n exp\left(-iE_n^0(C+D)t/\hbar\right) \quad \text{(VII-107)}$$

以此代入（106）左方，而以（100）代入（106）的右方。如我

們假定

$$\int d\tau V_{CD} v_n^* [\Psi - u_0 exp(-iE_0^0(A+B)t/\hbar)]$$

$$\ll \int d\tau V_{CD} v_n^* u_0 exp(-iE_0^0(A+B)t/\hbar) \quad \text{(VII-108)}$$

則經同第1節的步驟，獲得*

$$P_{C+D} = \frac{2\pi}{\hbar} |<v_n|V_{CD}|u_0>|^2 \rho(E_n^0(C+D))$$

(VII-109)

由於

$$H = H_0(A+B) + V_{AB} \quad \text{(VII-110)}$$

$$= H_0(C+D) + V_{CD}$$

的 hermitian 性，我們可以證明*

$$<v_n|V_{CD}|u_0> = <v_n|V_{AB}|u_0> \quad \text{(VII-111)}$$

故（109）式亦係

$$P_{C+D} = \frac{2\pi}{\hbar} |<v_n|V_{A+B}|u_0>|^2 \rho(E_n^0(C+D))$$

(VII-112)

第（111a）式關係，甚爲重要，蓋驟觀之，從（110）式中 H 的兩個形式的觀點，在計算由 u_0 躍遷至 v_n 的機率時，究不知應以 V_{AB} 抑或 V_{CD} 爲“微擾”也，幸而有（111a）的關係，故 P_{C+D} 的兩個式（109）及（112）是相等的。

---

* （109）式中應作

$$(V_{CD}v_n, \ u_0) \equiv \int (V_{CD}v_n)^* u_0 d\tau$$

（111）式應作

$$(V_{CD}v_n, \ u_0) = (u_n, \ V_{AB}u_0), \quad \text{(VII-111a)}$$

（111a）式證明，留給讀者。

在上述理論中，我們務須注意一點：P_{A+B} 與 P_{C+D} 雖皆由微擾理論得來，但（103）式與（109）（或（112））式含有不同的近似假定。在（103）式的 P_{A+D} 中，V_{AB} 按（110）式的假定，係遠小於 $H_0(A+B)$ 的，故 $<u_n|V_{AB}|u_0>$ 確可視爲遠小於 $<u_0|H_0(A+B)|u_0>$ 或 $<u_n|H_0(A+B)|u_n>$ 的。在（80）式中，V_{CD} 並不一定遠小於 $H_0(A+B)$，V_{AB} 亦不一定遠小於 $H_0(C+D)$。故在（79）中的 $<u_n|V_{CD}|u_0>$ 或（112）式中的 $<v_n|V_{AB}|u_0>$，其性質（從似近觀點的性質）和（103）式 P_{A+B} 的 $<u_n|V_{AB}|u_0>$ 是不同的。從這個觀點，P_{C+D} 的重新組合撞碰幾率計算，是不及 P_{A+B} 的計算的。

此外我們務須明瞭下一點：由於（100）式和（107）式的 Ψ 的歸一條件，我們有下述關係

$$\sum_n |a_n(t)|^2 = 1 \qquad \text{(VII-113)}$$

$$\sum_n |b_n(t)|^2 = 1 \qquad \text{(VII-114)}$$

（見（111）式的註）。驟觀之，此二式似有矛盾，蓋（113）謂所有“直接”撞碰的總幾率等於一，已無“重新組合”撞碰的餘地，而（114）謂重新組合撞碰的總幾率等於一，亦無直接撞碰的餘地也。此點的解答如下。u_n 係 $H_0(A+B)$ 的全集本徵態，而 v_m 則係 $H_0(C+D)$ 的全集本徵態；u_n 與 v_m 是無正交關係的。故每一 u_n 可視爲 v_m 全集的重疊；P_{A+B} 實隱藏着所有的撞碰，包括了“重新組合”在內，不過用的是 u_n 態，不顯明的示出 $C+D$ 的態而已。反之，每一 v_m，亦可視爲 u_n 全集的重疊，故 P_{C+D}

實隱藏了"直接"撞碰在內，但用的 v_m 是 $H_0(C+D)$ 的本徵態，不顯明的示出 $A+B$ 的態而已。故 (113) 及 (114) 式，是無衝突的。總之，上述情形，皆來自

$$H_0(A+B)H_0(C+D)-H_0(C+D)H_0(A+B)\neq 0 \tag{VII-115}$$

所引致的"不準確原則"。

6. Green 氏函數法

本章第 I 節述 Dirac 的所謂"變常數法" (variation of constants) 解含時 Schrödinger 方程式，以計算一個系統的態因微擾而躍遷的幾率。本節將述處理這問題的另一方法。

本册第四章第 8 節曾將不含時的 Schrödinger 方程式，變換成一個積分方程式。這變換是引用 Green 函數；藉 Green 函數的選擇，* 可使積分形式的 Schrödinger 方程式，具有適宜於各問題的邊界（或趨近，asymptotic）條件的性質。此積分方程式，尤其適宜於散射問題（見第六章第 3 節）。

下文用同法，將含時的 Schrödinger 方程式藉 Green 氏函數，變換成一個含時的積分方程式，** 使其適宜於散射的問題。

---

* 在解一個微分方程式時，我們用 Green 定理，但這定理有兩個函數，其中之一，可使爲該微分方程式之解，其他則係一"輔助性"的函數。我們用 Green 氏函數爲這輔助函數。Green 函數的式非固定的，而是可選定以滿足方程式的解所需的邊界或趨近情形的。這是用 Green 氏函數的原因。（可參看本書第三册電磁學第二章。）

** 含時的偏微方程式，用 Green 氏函數法，已見諸古典電磁學中求 Maxwell 電磁場方程式的延後與超前位函數解。見本書第三册電磁學第四章第 5 節。

爲簡明故，玆考慮一個粒子在位場V的散射問題。***

使 H_0 爲一個自由粒子的 Hamiltonian，V爲位場。

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0-V\right)\Psi(\boldsymbol{r},t)=0 \tag{VII-115}$$

$$\left(H_0-\frac{1}{2m}\hbar^2k^2\right)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=0 \tag{VII-116}$$

(i) 未受微擾的系統 H_0

Green 函數 $G_0(\boldsymbol{r},t)$ 乃下方程式之解

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)G_0(\boldsymbol{r},t)=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)\,\delta(t-t_1) \tag{VII-117}$$

此方程式之解爲

$$G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1,\,t-t_1)=\frac{1}{(2\pi)^4}\int_\Gamma\frac{exp[i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)-\omega(t-t_1)]}{\hbar\omega-E_k}d\boldsymbol{k}d\omega \tag{VII-118}$$

$$E_k=\frac{1}{2m}\hbar^2k^2 \tag{VII-116a}$$

Γ表示在複數 ω－平面積分的徑。我們選定Γ以滿足物理的因果條件 (causality)：使於 $t-t_1<0$ 時 $G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1,t-t_1)=0$，換言之，以 $(\boldsymbol{r}_1,t_1)$ 爲始點，在 t_1 時之前，$\Psi=0$。爲滿足此要求，G_0 及Γ可選定如下：

$$G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1,\;t-t_1)=\frac{1}{(2\pi)^4}\lim_{\epsilon\to 0}\int_\Gamma\frac{exp[i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)-i\omega(t-t_1)]}{\hbar\omega-E_k+i\epsilon}\times d\boldsymbol{k}d\omega, \tag{VII-119}$$

*** 此與第六章第3節的問題相同，而處理的觀點不同。第六章粒子（射入束及散射球狀波）爲一靜的態 (steady state)，故以不含時 Schrödinger 方程式描述之。本節視粒子的態係與時變遷的，故以含時 Schrödinger 方程式描述之。兩法所得結果自然必須相同的。見下文。

當 $t-t_1<0$ 時，積分徑 Γ 可取作沿 ω 實數軸由 $-\infty$ 至 $+\infty$，繼以沿 ω 面的上方大半圓周以反時鐘針方向回至 $\omega=-\infty$ 的封閉徑。

當 $t-t_1>0$ 時，Γ 可取作沿 ω 實數軸由 $-\infty$ 至 $+\infty$，繼以沿 ω 面的下方大半圓周，以順時鐘針的方向，回至 $\omega=-\infty$。如是即得

$$G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1, t-t_1)=\begin{cases}-\dfrac{i}{(2\pi)^3\hbar}\displaystyle\int e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-i\omega_k(t-t_1)-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_1}d\boldsymbol{k}, & t-t_1>0,\\ 0, & t-t_1<0\end{cases}\tag{VII-120}$$

再作 $\boldsymbol{k}$ 之積分，即得

$$G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1, t-t_1)=\left(\frac{m}{2\pi i\hbar(t-t_1)}\right)^{3/2}exp\left\{\frac{im(r-r_1)^2}{2\hbar(t-t_1)}\right\}\tag{VII-121}$$

(120) 式的 $G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1, t-t_1)$，可視爲下 $G_0(t-t_1)$ 算符

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)G_0(t-t_1)=\delta(t-t_1)\tag{VII-122}$$

在座標表象中的表 (representative)。證明如下：(122) 式爲下式所滿足（見上 (119) 式）

$$G_0(t-t_1)=\frac{1}{2\pi}\lim_{\epsilon\to 0}\int_\Gamma\frac{e^{-i\omega(t-t_1)}}{\hbar\omega-E_k+i\epsilon}d\omega,\quad \epsilon>0。\tag{VII-123}$$

此式右方可寫作

$$=-\frac{i}{2\pi}\lim_{\epsilon\to 0}\int_0^\infty d\xi\int_\Gamma e^{i\xi(\hbar\omega-H_0+i\epsilon)-i\omega(t-t_1)}d\omega$$

$$=-i\int_0^\infty d\xi e^{-i\xi H_0}\delta[\xi\hbar-(t-t_1)]$$

$$=\begin{cases}-\frac{i}{h}e^{-iH_0(t-t_1)/\hbar}, & t-t_1>0 \\ 0 & , \quad t-t_1<0\end{cases} \tag{VII-124}$$

此算符的矩陣元素係

$$<\boldsymbol{r}|G_0(t-t_1)|\boldsymbol{r}_1>=-\frac{i}{\hbar}\int<\boldsymbol{r}|E_k>e^{-iE_k(t-t_1)/\hbar}<E_k|\boldsymbol{r}_1>d\boldsymbol{k}$$

$$=-\frac{i}{(2\pi)^3\hbar}\int e^{ik\cdot r-i\omega_k(t-t_1)-ik\cdot r_1}d\boldsymbol{k} \tag{VII-125}$$

此即係 (120) 式也。由 (123) 或 (125) 式，我們可得 $C_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1, t-t_1)$ 的一新意義。

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)\Psi_k(t)=0 \tag{VII-126}$$

之形式上的解爲

$$\Psi_k(t)=e^{-iH_0(t-t_1)/\hbar}\Psi_k(t_1) \tag{VII-127}$$

此二式按 Dirac 的 bra, ket 符號，可寫爲

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)|k, t>=0 \tag{V-126a}$$

$$|k, t>=e^{-iH_0(t-t_1)/\hbar}|k, t_1> \tag{VII-127a}$$

$|k, t>$ 態 ket 在座標表象的表爲

$$<\boldsymbol{r}|k, t>=\int<\boldsymbol{r}|e^{-iH_0(t-t_1)/\hbar}|\boldsymbol{r}_1>d\boldsymbol{r}_1<\boldsymbol{r}_1|k, t_1> \tag{VII-128}$$

用 Ψ 的形式 (取本徵矢 $|k, t>$ 在座標表象的表)，

$$<\boldsymbol{r}|k, t>=\Psi_k(\boldsymbol{r}, t), \tag{VII-129}$$

$$<\boldsymbol{r}_1|k, t_1>=\Psi_k(r_1, t_1)。$$

故 (128) 式的意義如下：按 (124) 式，

$$<\boldsymbol{r}|e^{-iH_0(t-t_1)/\hbar}|\boldsymbol{r}_1>=i\hbar G_0(t-t_1) \qquad \text{(VII-130)}$$

故

$$i\hbar<\boldsymbol{r}|G_0(t-t_1)|\boldsymbol{r}_1>$$

乃系統由態 $\Psi_k(r_1, t_1)$ (在 r_1 位，t_1) 按 Schrödinger 方程式 (126a) 躍遷至態 $\Psi_k(r, t)$ (在 r 位，t 時) 的幾率。

玆由 (120) 及 (125)，已得

$$G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1, t-t_1)=<\boldsymbol{r}|G_0(t-t_1)|\boldsymbol{r}_1>, \qquad \text{(VII-131)}$$

故 (128)，(129) 可寫成下式

$$\Psi(\boldsymbol{r}_2, t_2)=i\hbar\int G_0(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1, t_2-t_1)d\boldsymbol{r}_1\Psi(\boldsymbol{r}_1, t_1) \qquad \text{(VII-132)}$$

由上述的躍遷幾率的解釋，$G_0(r_2-r_1, t_2-t_1)=0$ 如 $t_2-t_1<0$ 的因果定律條件，便可明了。

(ii) 受微擾的系統：$H=H_0+V$

(115) 式可寫成下式

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)|\alpha, t>=V|\alpha, t> \qquad \text{(VII-133)}$$

微擾 $V(r, t)$ 可能係 r，t 的函數。此方程式之"解"爲

$$|\alpha, t>=|k, t>+\int_{-\infty}^{t}G_0(t-t')V(t')|\alpha, t'>dt' \qquad \text{(VII-134)}$$

此可由 (122) 及 (126a) 見之。

玆取 $|\alpha, t>$ 在座標表象的表，

$$<\boldsymbol{r}|\alpha,t>=<\boldsymbol{r}|k,t>$$

$$+\int_{-\infty}^{t}dt'\int<\boldsymbol{r}|G_0(t-t')V(\boldsymbol{r}',t')|\boldsymbol{r}'>d\boldsymbol{r}'<\boldsymbol{r}'|\alpha,t'>$$

或

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\Psi_0(\boldsymbol{r},t)$$

$$+\int_{-\infty}^{t}dt'\int G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')V(\boldsymbol{r}',t')\Psi(\boldsymbol{r}',t')d\boldsymbol{r}' \quad \text{(VII-135)}$$

此乃 Schrödinger 方程式（115）之積分方程式形式也。此式與（85）微分形式的關係，與第四章之（IV-169）積分形式與（IV-159）微分形式的關係相當。*

(iii) Green 氏函數的"傳遞子"（propagator）解釋

由第四章（IV-169）式（或（VI-62）式），（IV-166）（或（VI-64）式），

---

* 設（115）或（135）式中之 V 與時無關，則

$$H=H_0+V$$

與時無關。故

$$\Psi^0(\boldsymbol{r},t)=\Psi^0(\boldsymbol{r})e^{-iEt/\hbar}, \qquad \Psi(\boldsymbol{r},t)=\Psi(\boldsymbol{r})e^{-iEt/\hbar}$$

以同第四章第 8 節的積分法，由（135）式可得

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\Psi^0(\boldsymbol{r})-\frac{1}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\int\frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \quad \text{(VII-136)}$$

此亦即（IV-169）式也。

$$\Psi^+(\boldsymbol{r})=\Psi^0(\boldsymbol{r})-\frac{2m}{\hbar^2}\int G^+(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'^{**}$$

(VII-137)

$$(2\pi)^3G_k^+(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-\lim_{\epsilon\to0}\int\frac{e^{i\kappa\cdot r}e^{-i\kappa\cdot r'}}{E^2-H_0+i\epsilon}d\boldsymbol{\kappa},\quad \epsilon>0$$

(VII-138)

$$\Psi_k^0(\boldsymbol{r})=e^{ik\cdot r},\quad E=k^2\hbar^2 \tag{VII-139}$$

$$H_0\Psi_0(\boldsymbol{r}')=-\nabla^2\Psi^0(\boldsymbol{r}')=\boldsymbol{\kappa}^2\Psi^0(\boldsymbol{r}'),$$

我們定義下述的一個"積分算符"

$$\frac{1}{E-H_0+i\epsilon}\chi(\boldsymbol{r})$$

$$\equiv\frac{1}{(2\pi)^3}\lim_{\epsilon\to0}\int d\boldsymbol{\kappa}\frac{1}{k^2-\boldsymbol{\kappa}^2+i\epsilon}\Psi_\kappa^0(\boldsymbol{r})\int\Psi_\kappa^{*0}(\boldsymbol{r}')\chi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \tag{VII-140}$$

用此算符，則（137），（138）式可寫成下式

$$\Psi^+(\boldsymbol{r})=\Psi^0(\boldsymbol{r})+\frac{1}{E-H_0+i\epsilon}\left(\frac{2m}{\hbar^2}V(\boldsymbol{r})\right)\Psi^+(\boldsymbol{r})$$

(VII-141)

Ψ^+ 的＋符號及 $+i\epsilon$ 前的＋號，皆係指散射波以向外傳播的圓球波情形。如＋號改為－號，則係向中心傳入的球波（見由（VI-63）至（VI-69）各式）。

（141）係一積分方程式，與（137）是同方程式，祇形式不同而已。

** 我們務須注意下點：(138)式中的 E^2，H_0 係如（139）式，這與第四章（IV-165）式的 $G(r,r')$ 的單位相同。惟（137）式中的$V(r')$，則係用 c.g.s 單位，故有$\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)$一因子。見下（141）式。如使 $U(r)\equiv\frac{2m}{\hbar^2}V(r)$，與（139）式的 H_0，E 同單位，則（137），（141），將以 $U(r)$ 代了 $\frac{2m}{\hbar^2}V(r)$。

(140) 式中之 $\chi(\boldsymbol{r})$，如係 H_0 的本徵函數之一，如**

$$\chi(\boldsymbol{r})=\Psi^0_{\kappa}(\boldsymbol{r}),$$

則

$$\frac{1}{E-H_0+i\epsilon}\Psi^0_{\kappa}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{E-\kappa^2}\Psi^0_{\kappa}(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(VII-142)}$$

以 (138) 式與 (141) 式比較，得見積分算符 (140)

** 如未受微擾系統的 H_0 非 (116) 或 (139) 式的自由粒子而係一任意的 H，我們仍可定義

$$\frac{1}{E-H+i\epsilon}\chi(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(VII-143)}$$

如 (140) 式。玆 H 之本徵值及本徵函數爲

$$(H-E_n)\Phi_n(\boldsymbol{r})=0, \qquad \text{(VII-144)}$$

則 $\chi(r)$ 可以 Φ_n 展開

$$\chi(r)=\sum\Phi_n(\boldsymbol{r})\left(\int\Phi^*_n\chi d\boldsymbol{r}'\right) \qquad \text{(VII-145)}$$

(140) 及 (142) 乃成

$$\frac{1}{E-H+i\epsilon}\chi(\boldsymbol{r})=\lim_{\epsilon\to 0}\sum\frac{1}{E-E_n+i\epsilon}\Phi_n(\boldsymbol{r})\int\Phi^*_n(\boldsymbol{r}')\chi(\boldsymbol{r}')dr' \qquad \text{(VII-146)}$$

$$\frac{1}{E-H+i\epsilon}\Phi_n=\frac{1}{E-E_n}\Phi_n \qquad \text{(VII-147)}$$

(141) 式則成

$$\Psi^+(\boldsymbol{r})=\Psi^0(\boldsymbol{r})+\frac{1}{E-H+i\epsilon}U(\boldsymbol{r})\Psi^+(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(VII-148)}$$

$$\frac{1}{E-H_0+i\epsilon} \text{ 即 } -G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \tag{VII-149}$$

同此，以（148）與

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\Psi^0(\boldsymbol{r})-\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'$$

比，得見積分算符（146）

$$\frac{1}{E-H+i\epsilon} \text{ 即 } -G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')。 \tag{VII-150}$$

茲使

$$-G_0(\lambda)\equiv\frac{1}{E-H_0+i\epsilon}\equiv\frac{1}{\lambda-H_0},$$

$$-G(\lambda)\equiv\frac{1}{E-H+i\epsilon}\equiv\frac{1}{\lambda-H} \tag{VII-151}$$

$\lambda-H_0$ 及 $\lambda-H$ 乃微分算符。施 $\lambda-H_0$，$\lambda-H$ 於（151）兩式，由

$$H=H_0+V, \tag{VII-152}$$

可得下各關係*

$$G(\lambda)=G_0(\lambda)[1-VG(\lambda)] \tag{VII-153a}$$

---

* （153a）式可如下得之：由（152），得

$$\lambda-H+V=\lambda-H_0$$

以此施於 $\frac{1}{\lambda-H}$，得

$$1+V\frac{1}{\lambda-H}=\left(\lambda-H_0\right)\frac{1}{\lambda-H}$$

施 $\frac{1}{\lambda-H^0}$

$$\frac{1}{\lambda-H_0}[1-VG(\lambda)]=-G(\lambda),\ \text{q.e.d}$$

餘類此。

$$G(\lambda)=[1-G(\lambda)V]G_0(\lambda_0) \qquad \text{(VII-153b)}$$

$$G_0(\lambda)=G(\lambda)[1+VG_0(\lambda)] \qquad \text{(VII-153c)}$$

$$G_0(\lambda)=[1+G_0(\lambda)V]G(\lambda) \qquad \text{(VII-153d)}$$

玆撇開 (148) 式而考慮 (135) 式

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\Psi^0(\boldsymbol{r},t)$$

$$+\int_{-\infty}^{t}dt'\int G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t')\,V(\boldsymbol{r},t')\Psi(\boldsymbol{r}',t')d\boldsymbol{r}'。 \qquad \text{(VII-154)}$$

注意此 G_0 爲 (137), (149) 各式中 G 的負號值, 故如代 (151) 以下式

$$G_0=\frac{1}{\lambda-H_0}, \qquad G=\frac{1}{\lambda-H}, \qquad \text{(ΛII-155)}$$

則 (153a) 式成

$$G(\lambda)=G_0+G_0VG, \qquad 餘類推, \qquad \text{(VII-156)}$$

G_0 乃 (117) 式之解, G 乃

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0-V\right)G(\boldsymbol{r},t)=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)\delta(t-t_1)$$

$$\text{(VII-157)}$$

之解。按 (132), 則 (133) 可視爲

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=i\hbar\int G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1,t-t_1)\Psi(\boldsymbol{r}_1,t_1)d\boldsymbol{r}_1。$$

$$\text{(VII-158)}$$

G 與 V 之關係則乃 (156) 式。

如 V 係一微擾, G 可重覆的用近似法, 以右方 G_0+G_0VG 代入右方末項之 G,

$$G=G_0+G_0VG_0+G_0VG_0VG_0+\cdots\cdots \qquad \text{(VII-159)}$$

或

$$G_0VG_0\cdots VG_0=\int\cdots\int G_0(n+2,n+1)V(r_{n+1},t_{n+1})G_0(n+1,n)\cdots$$
$$\cdots V(\boldsymbol{r}_2,t_2)G_0(2,1)d\boldsymbol{r}_{n+1}dt_{n+1}d\boldsymbol{r}_n dt_n\cdots$$
$$\cdots d\boldsymbol{r}_2 dt_2 \qquad \text{(VII-160)}$$

$G_0(n+2,n+1)$ 乃 $G_0(r_{n+2}-r_{n+1},t_{n+2}-t_{n+1})$ 的簡寫，餘類推。按第（124）式的條件，故各時 t 有下列的順序

$$t_{n+2}>t_{n+1}>t_n>\cdots>t_2>t_1, \qquad \text{(VII-161)}$$

否則G_0等於零。（160）的意義如下:

$$\int G_0(3,2)V(\boldsymbol{r}_2,t_2)G_0(2,1)d\boldsymbol{r}_2dt_2 \qquad \text{(VII-162)}$$

代表一個自由粒子（G_0 乃自由粒子的 Green 函數）由（$\boldsymbol{r}_1,t_1$）"傳遞"至（$\boldsymbol{r}_2,t_2$），在該處時 $\boldsymbol{r}_2,t_2$ 被V場散射，再以自由態傳遞至（$\boldsymbol{r}_3,t_3$）處時，$t_3>t_2>t_1$。$G_0(4,3)V(\boldsymbol{r}_3,t_3)G_0(3,2)V(\boldsymbol{r}_2,t_2)$ $G_0(2_2,1_1)$ 則經兩度散射的機率。按此，Greer 氏函數 $G_0(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1,t-t_1)$ 亦稱爲"傳遞子（自由粒子的傳遞子)。

按此解釋（見（132）式)，由 $\Psi_n(\boldsymbol{r}_1,t_1)$ 態躍遷至 $\Psi_m(\boldsymbol{r}_3,t_3)$ 的機率幅度爲（第一階次微擾)

$$a_{mn}^{(1)}=ih\iiint\Psi_m^*(\boldsymbol{r}_3,t_3)G_0(\boldsymbol{r}_3-\boldsymbol{r}_2,t_3-t_3-t_2)dr_3V(\boldsymbol{r}_2)$$
$$\times G_0(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1,t_2-t_1)\Psi_n(\boldsymbol{r}_1,t_1)d\boldsymbol{r}_2d\boldsymbol{r}_1dt_2。\qquad \text{(VII-163)}$$

由（118)或(121)，得

$$G_0^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1,t-t_1)=G_0(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r},t_1-t)$$

由（132)

$$\Psi_m^*(\boldsymbol{r}_2, t_2) = -i\hbar \int G_0^*(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_3, t_2 - t_3)\Psi_m^*(\boldsymbol{r}_3, t_3)d\boldsymbol{r}_3$$

$$\Psi_n(\boldsymbol{r}_2, t_2) = i\hbar \int G_0(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1, t_2 - t_1)\Psi_n(\boldsymbol{r}_1, t_1)d\boldsymbol{r}_1$$

故得

$$a_{mn}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int \Psi_m^*(\boldsymbol{r}_2, t_2)V(\boldsymbol{r}_2)\Psi_n(\boldsymbol{r}_2, t_2)d\boldsymbol{r}_2 dt_2$$

(VII-164)

故由 Ψ_n 躍遷至Ψ_m（在時間 t_3）的幾率爲

$$w_{mn} = \int |a_{mn}^{(1)}|^2 \rho(E_m)dE_m \qquad \text{(VII-165)}$$

$\rho(E_m)dE_k$ 的意義，見第（VII-18）式。（165）式與第七章（VII-18）式相同。最後結果，與（VII-21）式相同，詳細計算，留給讀者。

上述的視 Green 氏函數

$$G_0(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}', t - t') = \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon}$$

爲傳送遞子（propagator）的觀點，於量子場論中尤爲方便。此觀點，詳見（1949年）R. P. Feynman 的論文（Phys. Rev. 76, 746）。

7. Schrödinger 方程式的微擾解法——Dirac 的么正算符法

設有一系統，其 Hamiltonian 原爲 H_0，與時 t 不變然在 $t = t_0$ 時，加入一微擾 V，V 可與 t 而變或與 t 不變。方程

式（V-144a）玆乃

$$i\hbar\frac{d\Psi}{dt}=(H_0+V)\Psi。\qquad \text{(VII-166)}$$

玆作一么正變換，使

$$H_1=e^{iH_0t/\hbar}\,Ve^{-iH_0t/\hbar}\qquad \text{(VII-167)}$$

$$\Psi_1(t)=e^{iH_0t/\hbar}\Psi(t)\qquad \text{(VII-168)}$$

以此代入（166)，卽得

$$i\hbar\frac{d\Psi_1}{dt}=V\Psi\qquad \text{(VII-169)}$$

此方程式祇有微擾，或交互作用，V出現，故稱爲交互作用觀(interaction picture）的 Schrödinger 方程式。(169）式可寫如下式

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha,t>=V|\alpha,t>。\qquad \text{(VII-169}a\text{)}$$

使（V-146）式的么正U爲

$$|\alpha,t>=U(t,t_0)|\alpha,t_0>。\qquad \text{(VII-170)}$$

故U有下列特性

$$U^+(t,t_0)U(t,t_0)=1,\qquad \text{(VII-171)}$$

$$U(t,t)=1,\qquad \text{(VII-172)}$$

$$U(t,t_1)U(t_1,t_0)=U(t,t_0),\qquad \text{(VII-173)}$$

$$U^+(t,t_0)=U(t_0,t),\qquad \text{(VII-174)}$$

由（V-145),

$$i\hbar\frac{\partial U(t,t_0)}{\partial t}=V(t)U(t,t_0)。\qquad \text{(VII-175)}$$

(175）及“邊界條件”（171）可代以下面的積分方程式

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' V(t') U(t', t_0) \qquad \text{(VII-176)}$$

$U(t, t_0)$ 可以下投射么正算符表之*

$$U(t, t_0) = \int |\alpha'', t\rangle d\alpha'' \langle\alpha'', t_0| \qquad \text{(VII-177)}$$

由 (177)，可得

$$\langle\alpha', t_0|U(t, t_0)|\alpha'', t_0\rangle = \int \langle\alpha', t_0|\alpha''', t\rangle d\alpha''' \langle\alpha''', t_0|\alpha'', t_0\rangle$$

$$= \int \langle\alpha', t_0|\alpha''', t\rangle d\alpha''' \delta(\alpha''' - a'')$$

$$= \langle\alpha', t_0|\alpha'', t\rangle \qquad \text{(VII-178)}$$

此式右方爲由態 $|\alpha', t_0\rangle$ 躍遷至 $|\alpha'', t\rangle$ 的幾率幅度。其躍遷幾率 $|\langle\alpha', t_0|\alpha'', t\rangle|^2$ 與 t_0, t 兩時的次序無關。

由 $|a', t_0\rangle$ 躍遷至所有的 $|\alpha'', t\rangle$ 態之幾率乃等於 1，因

$$\sum\int |\langle\alpha', t_0|\alpha'', t\rangle|^2 d\alpha'' = \sum\int \langle\alpha', t_0|\alpha'', t\rangle d\alpha'' \langle\alpha'', t|\alpha', t_0\rangle$$

$$= \langle\alpha', t_0|\alpha', t_0\rangle = 1。 \qquad \text{(VII-179)}$$

---

* 我們首證 (177) 滿足 (176) 方程式：由 (175)

$$-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} V(t') U(t', t_0) dt' = \int_{t_0}^{t} \frac{\partial}{\partial t'} U(t', t_0) dt'$$

由 (177)

$$= \int_{t_0}^{t} dt' \frac{\partial}{\partial t'} \int |\alpha'', t'\rangle d\alpha'' \langle\alpha'', t_0|$$

$$= \int \{|\alpha'', t\rangle - |\alpha'', t_0\rangle\} d\alpha'' \langle\alpha'', t_0|$$

$$= U(t, t_0) - 1, \quad \text{q.e.d.}$$

次乃證 (177) 滿足 (173) 式式：由 (177)，

$$U(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle = \int |\alpha'', t_0\rangle d\alpha'' \langle\alpha'', t_0|\alpha, t_0\rangle$$

$$= \int |\alpha'', t\rangle d\alpha'' \delta(\alpha'' - \alpha) = |\alpha, t\rangle \qquad q.e.d.$$

設在 t_0 時，該系統的態，乃 H_0 的本徵態之一，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|E_n, t> = H_0|E_n, t>。\qquad \text{(VII-180)}$$

假設 V 係一微擾，使 $t_0=0$，$U(t, t_0)\equiv U(t)$。如以重複法解 (176)，可得

$$U(t) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' V(t')U(t')$$

$$= 1 + U_1(t) + U_2(t) + U_3(t) + \cdots \qquad \text{(VII-181)}$$

$$U_1(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V(t')dt'$$

$$U_2(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_0^t V(t_1)dt_1\int_0^{t_1} V(t_2)dt_2$$

$$U_m(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^m\int_0^t V(t_1)dt_1\int_0^{t_1} V(t_2)dt_2\cdots\cdots\int_0^{t_{m-1}} V(t_m)dt_m$$

由 $|E_0, t_0>$ 躍遷至 $|E_n t>$ 的幾率幅度，按 (178) 及 (168)，乃

$$<E_0, t_0|U_1(t)|E_n, t_0>$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\int <E_0, t_0|V|E_n, t_0|> exp\left\{\frac{i(E_0-E_n)t'}{\hbar}\right\}dt' \qquad \text{(VII-182)}$$

如 V 與 t 無關，則此幾率為

$$|<E_0, t_0|U_1(t)|E_n, t_0>|^2 = |<E_0|V|E_n>|^2\frac{\sin^2\theta}{\theta^2}\left(\frac{t}{\hbar}\right)^2$$

$$\text{(VII-183)}$$

$$\theta = \frac{(E_n-E_0)t}{2\hbar}$$

此式與上文本章（VII-16）式（由解（156）式得來的）相同。

如 $<E_0|V|E_n>=0$ 或甚小，則須計算至次一階之 V，由（181），

$$<E_0, t_0|U(t)|E_n, t_0> = -\frac{1}{h^2}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \sum_m <E_0|V|E_m>$$

$$\times <E_m|V|E_n> exp\left\{\frac{i(E_0-E_m)t_1}{h}\right\} exp\left\{\frac{i(E_m-E_n)t_2}{h}\right\}$$

$$= \sum_m \frac{<E_0|V|E_m><E_m|V|E_n>}{E_m-E_n}\left\{\frac{exp\left[\frac{i(E_0-E_n)t}{\hbar}\right]-1}{E_0-E_n}\right.$$

$$\left.-\frac{exp\left[\frac{i(E_0-E_m)t}{\hbar}\right]-1}{E_0-E_m}\right\} \qquad \text{(VII-184)}$$

如 $<E_0|V|E_n>$ 雖甚小而非零，則幾率應為

$$|<E_n, t_0|U_1|E_0, t_0> + <E_n, t_0|U_2|E_0, t_0>|^2 \qquad \text{(VII-185)}$$

此式包涵了兩幾率幅度的干涉效應。

由（183）或（185），即可計算由一態至另一態每秒的幾率，其計算已詳見本章由第（VII-16）至（VII-21）式，或（VII-25）式。*

---

* 由（175）式，取兩方的伴符（adjoint），得

$$-i\,\hbar\cdot\frac{\partial U(t_0 t)}{\partial t} = U(t_0, t)V(t)$$

如顛倒 t 與 t_0

$$-i\hbar\frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t_0} = U(t, t_0)V(t_0)$$

此式下積分方程式相同

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{i}{\hbar}\int_t^{t_0} dt' U(t, t')V(t) \qquad \text{(VII-186)}$$

此式與（176）相當。

第 八 章

氫原子的量子力學

氫原子和簡諧振盪，可謂爲量子力學中最簡單的問題。本書第四章第 4，5 節及附錄丙，丁已詳述氫原子 Schrödinger 方程式之解——本徵値和本徵函數等。第六章第 2 節及附錄甲，已述氫原子的 Stark 效應；該章第 3 節及附錄乙曾述 Coulomb 場的散射。這是與氫原子有密切關係的問題。第七章第 2 節曾述一個原子系統在輻射場中的躍遷幾率，這一般性的理論結果，自然可應用於氫原子的。

氫原子雖是一個最簡單的（祇有一個電子）系統，但仍有許多前數章未曾述及的問題。本章將再討論若干問題，如電子自旋的效應，氫原子光譜的細結構，磁場的效應等。*這些都是很基本的問題；處理他們的量子力學計算，雖是針對這些問題，但在方法上都有一般性，適用於其他的問題的。其實整部原子結構論，不僅是量子力學發展初期的最完美成就，他許多的觀念和結果，構成其他物理部門的基礎，如分子結構，金屬結構，尤其是原子核的結構。

---

* 在讀本章前，讀者宜參閱本書第二册量子論與原子結構，甲部第四至第八章，乙部第一至第四章，重溫基本的經驗知識及若干觀念。

1. 輻射強度——選擇定則

按第七章第II節，第（VII-55)，（VII-56）式，一個原子由電偶躍遷的輻射幾率 $A^m_{\downarrow n}$ 及吸收幾率係數 $B^m_{\uparrow n}$ 係

$$A^m_{\downarrow n}=\frac{g_n}{g_m}\cdot\frac{\pi}{3h}\left(\frac{4\pi\upsilon_{mn}}{c}\right)^3|<m|er|n>|^2 \quad \text{(VIII-1)}$$

$$B^m_{\uparrow n}=\frac{(2\pi)^3}{3h}|<m|er|n>|^2 \quad \text{(VIII-2)}$$

由 $<m|er|n>$，可得電偶躍遷的選擇定則:

(1) 宇性（Laporte）定則: m, n 態務必有相反之宇稱性，即

$$\text{奇態}\rightleftarrows\text{偶態} \quad \text{(VIII-3)}$$

見第四章（IV-76）式

(2)

$$\Delta l=\pm1,\ \Delta m=0,\ \pm1 \quad \text{(VIII-4)}$$

見第四章（IV-90, a, b, c)

(3) 由 (n,l,m) 態至 $(n'.l',m')$ 態電偶輻射之强度，與

$$|<n,l,m|er|n',l',m'>|^2$$

成正比。此式中的 θ，φ 矩陣元素，已見（IV-90a, b, c）各式。其 r 部分，已見第四章附錄丁（IVD-31, 33）二式。

下表所列，乃氫原子（$Z=1$）的

$$|<n,l|r|n',l-1>|^2=|\int R_{n,l}rR_{n',l-1}r^2dr|^2 \quad \text{(VIII-5)}$$

之值。$R_{n,l}$ 係歸一化的函數 (IVD-22) 或 (IVD-19)。下表的數值，係以 $a^2=\left(\frac{\hbar^2}{me^2}\right)^2$ 爲單位。a=Bohr 半徑。

	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$
$1s$	1.66	0.267	0.093	0.044	0.024
$2s$	27.	9.4	1.64	0.60	0.29
$3s$	0.9	162.	29.9	5.10	1.9
$4s$	0.15	6.0	540.	72.6	11.9
$5s$	0.052	0.9	21.2	1125.	134.

(VIII-5a)

	$3d$	$4d$	$5d$	$6d$
$2p$	22.52	2.92	0.95	0.44
$3p$	101.2	57.2	8.8	3.0
$4p$	1.7	432.	121.9	19.3
$5p$	0.23	9.1	1181.25	203.
$4f$	104.6	252.	2.75	
$5f$	11.0	197.8	900.	
$6f$	3.2	26.9		
$7f$	1.4	8.6		
$8f$	0.8	3.9		

由上表，得見 $<n,l|r|n',l-1>$ 之值，當 n 與 n' 約略相等時最大，此係一般性的性質，非偶然的結果。n 與 n' 相等時，$R_{n,l}$ 與 $R_{n',l-1}$ 兩函數的重疊（overlap）最大也。

（4） Lyman 系線及 Balmer 系線的强度

輻射線的强度 I，乃定義為

$$I_{m,n}=A_n^m h\nu_{mn} \qquad \text{(VIII-6)}$$

由（1）式，此强度與頻率的四次方成正比。

Lyman 系線 $n\to 1$ 及 Balmer 系線 $n\to 2$ 的强度與下式成正比

$$I_{n,1}\propto\nu_{n1}^4\left|\int rR_{1,0}R_{n,1}r^3\,dr\right|^2=\frac{2^7(n-1)^{2n-1}}{n(n+1)^{2n+1}} \qquad \text{(VIII-7)}$$

$$I_{n,2}\propto\nu_{n2}^4\sum_{\substack{l=0,\\ l'=l\pm1}}\left|\int rR_{2l}R_{nl'}r^2dr\right|^2$$

$$=\frac{4^3(n-2)^{2n-3}}{n(n+2)^{2n+3}}(3n^2-4)(5n^2-4) \qquad \text{(VIII-8)}$$

（見 Sccrödinger 量子力學第三篇論文，Annalen der Physik **80**, 437（1926），中 W. Pauli 的結果。）*

（5） 磁偶輻射（magnetic dipole radiation）

一個電子的輻偶的定義是**

---

* 關於氫原子更多的計算結果，可參閱 H. A. Bethe 與 E. Salpeter 書，見第四章附錄丁（IVD-34）式下。

** 此與電偶 $-er$ 相當。lh, sh 係電子"軌道角動量"（orbital angular momen-tum），和自旋角動量的算符。詳見下文第 3 節，及本書第二册量子論與原子結構乙部第二章。

$$\boldsymbol{M}=-\frac{e}{2mc}(\boldsymbol{l}+g\boldsymbol{s})\hbar,\quad g=2 \qquad \text{(VIII-9)}$$

因角動量係有軸的向量（axial vector，或稱 pseudovector），故係偶性字稱性。

磁偶輻射的幾率 $A^{m}_{\downarrow n}$ 係於（1）式中將 $e\boldsymbol{r}$ 代以 $\boldsymbol{M}$

$$A^{m}_{\downarrow n}=\frac{g_n}{g_m}\frac{\pi}{3h}\left(\frac{4\pi\nu_{mn}}{c}\right)^3|<m|M|n>|^2 \qquad \text{(VIII-10)}$$

故選擇定則（非（3）式）係

$$\text{奇態}\rightleftarrows\text{奇態};\qquad \text{偶態}\leftrightarrows\text{偶態} \qquad \text{(VIII-11)}$$

$$\Delta l=0,\qquad \Delta m=0,\ \pm 1 \qquad \text{(VIII-12)}$$

見第四章（IV-142），（IV-145），（IV-146）式

2. 相對論（Sommerfeld 氏）的修正

按特殊相對論，在靜電場（V＝位能）中電子的 Hamiltonian 爲

$$H=mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)+V(r),\quad \beta=\frac{v}{c} \qquad \text{(VIII-13)}$$

m爲靜止質量。玆引用動量 $\boldsymbol{p}$

$$p_x=\frac{mv_x}{\sqrt{1-\beta^2}},\ \text{餘類推,}$$

故

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}=\left(1+\frac{1}{m^2c^2}p^2\right)^{1/2} \qquad \text{(VIII-14)}$$

（13）式展開成

$$H=\frac{1}{2m}p^2-\frac{1}{2m}p^2\left(\frac{p}{2mc}\right)^2+\cdots\cdots+V(r) \quad \text{(VIII-13a)}$$

在氫原子中,

$$\left(\frac{p}{2mc}\right)^2\ll 1 \qquad \text{(VIII-15)}$$

故 $-\frac{1}{2m}p^2\left(\frac{p}{2mc}\right)^2$ 可視為一微擾。第零次（非相對論的）系統的 Schrödinger 方程式乃

$$\left[\frac{1}{2m}p^2+V(r)\right]\Psi^0=E^0\Psi^0 \qquad \text{(VIII-16)}$$

其微擾項（13a）式，為

$$-\frac{1}{2mc^2}\ \frac{p^2}{2m}\cdot\frac{p^2}{2m}\Psi^0=-\frac{1}{2mc^2}\ \frac{p^2}{2m}(E^0-V)\Psi^0$$

$$\cong-\frac{1}{2mc^2}(E^0-V)^2\Psi^0 \qquad \text{(VIII-17)} *$$

故 Schrödinger 方程式成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+\left[V-E-\frac{1}{2mc^2}(V-E)^2\right]\Psi=0$$

$$\text{(VIII-18)}$$

用變數分離法，使

$$\Psi(r)=\frac{1}{r}R(r)\Theta(\cos\theta)\Phi(\varphi)$$

即得

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)+\frac{1}{\hbar^2c^2}(E-V)^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R=0$$

---

* $\frac{p^2}{2m}(E_0-V)\Psi^0$ 不顯然的等於 $(E^0-V)\frac{p^2}{2m}\Psi^0=(E^0-V)^2\Psi^0$ 惟（17）式是對的，見 Sucher 與 Foley 在 Physical Review **95**, 966, (1954)，及 Wu 與 Tauber, Phys. Rev. **106**, 1767, (1955)，二文。

玆

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{r},\quad \alpha\equiv\frac{e^2}{\hbar c}\left(\simeq\frac{1}{137}\right) \tag{VIII-19}$$

上式成

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\left\{\frac{E^2}{\hbar^2c^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}+\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r}\left(1+\frac{E}{mc^2}\right)+\frac{1}{r^2}[Z^2\alpha^2-l(l+1)]\right\}R=0 \tag{VIII-20}$$

此方程式的形式係

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\left(A+\frac{B}{r}+\frac{C}{r^2}\right)R=0 \tag{VIII-20a}$$

解此式的法，一如第四章解（IV-96a)式。使

$$R(r)=exp(-\sqrt{-A}\,r)r^{\gamma}\sum_k a_k r^k \tag{VIII-21}$$

以此代入（20）式，卽得指數方程式

$$\gamma(\gamma-1)=l(l+1)-Z^2\alpha^2$$

$$\gamma=\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-Z^2\alpha^2\right]^{1/2}+\frac{1}{2} \tag{VIII-22}$$

（21）式的係數 a_k，滿足下推遞關係

$$a_{k+1}=\frac{2\sqrt{-A}\,(\gamma+k)-B}{(\gamma+k)(\gamma+k+1)+C}a_k \tag{VIII-23}$$

B，C之值由（20)，(20a）二式得之。爲使（21）式無窮級數成爲一多項式（$a_{k+1}=a_{k+2}=\cdots\cdots=0$)，

$$2\sqrt{-A}\,(\gamma+k)-B=0,$$

卽得

$$\frac{E}{mc^2}=\left[1+\frac{Z^2\alpha^2}{\left(k+\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-Z^2\alpha^2}+\frac{1}{2}\right)^2}\right]^{-1/2}-1$$

(VIII-24)

玆使 n 代 $k+l+1$ 整數

$$n=k+l+1 \qquad \text{(VIII-25)}$$

並將 (24) 按 $Z^2\alpha^2$ 展開，即得

$$E=-\frac{mc^2}{2}\cdot\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left\{1+\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)+0(Z^4\alpha^4)\right\}$$

$$=-\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2n^2}\left\{1+\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)+\cdots\right\}$$

(VIII-26)

此式 {…} 內的第二項乃相對論的修正項。此式與 Sommerfeld 氏以古典力學計算的結果*

$$E=-\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2n^2}\left\{1+\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{k}-\frac{3}{4}\right)+\cdots\right. \qquad \text{(VIII-27)}$$

不同（是 $l+\frac{1}{2}$ 代了 k）。惟 (27) 已與實驗結果頗吻合，則量子力學的結果 (26) 將與實驗結果不符了。我們將於下節中見 (26) 式加上電子“自旋與軌道交互作用”後，復得與 (27) 相同的結果。我們更於敘述 Dirac 相對論的電子方程式後，將得見該理論導得的 E 公式，不僅展開的首數項與 Sommerfeld 的 (27)

---

* 見本書第二册量子論與原子結構，甲部第五章 (VI-19)，(VI-21) 式。$\frac{me^4}{2\hbar^2}=Rhc$，$R$ 爲 Rydberg 常數，

$$\frac{E}{mc^2}=\left[1+\frac{Z^2\alpha^2}{(n_r+\sqrt{k^2-Z^2\alpha^2})^2}\right]^{-1/2}-1。$$

相同，即其未展開成級數的公式，亦與 Sommerfeld 的公式* 相同。這是物理學史中罕有的情形。

3. 電子自旋 (spin)，(j,m)- 及 (m_l,m_s)-表象

電子自旋，是荷蘭兩位青年（約廿四五歲）物理學家 G. E. Uhlenbeck 和 S. A. Goudsmit 於 1925 年建議的。這建議是基於原子光譜有許多現象，甚難瞭解，但可藉此自旋假定而解釋之。*這自旋假定，按古典電磁論，是有甚大的困難的。當時量子力學尚未展開；即使有了 Schrödinger 的波動力學，仍沒有自旋的觀念的。故在 Schrödinger 的量子力學，自旋觀念仍需另加入去的。一直到了1928年，Dirac 氏提出相對論的電子波動方程式，電子自旋，方獲得一個（非純經驗性的）較深的理論和了解。在討論到 Dirac 的理論前，我們將用 Schrödinger 的（非相對論的）方程式，而外加上電子自旋。

（1） 電子自旋——算符及本徵值

電子的自旋所以是一非古典而是一新穎觀念者，乃其不若一個固體的轉動有三個自由度和無限數的本徵值，而祇有有限的本徵值。

---

* 關於電子自旋的實驗資源背境，可參閱本書第二册，量子論與原子結構，乙部第二章。
關於電子自旋理論初創時的經過，可參閱 M. Jammer 書（見本册目錄後文獻）第三章第四節。

設 $\boldsymbol{s}(s_x, s_y, s_z)$ 爲自旋的算符,（$s_x\hbar, s_y\hbar, s_z\hbar$ 代表自旋角動量分量的算符)。W. Pauli（於 Dirac 理論之前）引入下列算符（矩陣式）

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \qquad \text{(VIII-28)}$$

這些算符有下述特性:

$$\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \qquad \text{(VIII-29)}$$

及

$$\sigma_x\sigma_y=i\sigma_z, \qquad \text{(VIII-30)}$$

$$\sigma_y\sigma_z=i\sigma_x,$$

$$\sigma_z\sigma_x=i\sigma_y,$$

$$\sigma_i\sigma_j+\sigma_j\sigma_i=2\delta_{ij}。 \qquad \text{(VIII-31)}$$

茲使自旋算符定義爲 $\boldsymbol{s}(s_x, s_y, s_z)$

$$\boldsymbol{s}_x=\frac{1}{2}\sigma_x,\quad \boldsymbol{s}_y=\frac{1}{2}\sigma_y,\quad \boldsymbol{s}_z=\frac{1}{2}\sigma_z \qquad \text{(VIII-32)}$$

如是定義之 $S_x\hbar$, $\boldsymbol{s}_y\hbar$, $\boldsymbol{s}_z\hbar$, 乃滿足第二章（II-7）式的關係:

$$[\boldsymbol{s}_x\hbar, \boldsymbol{s}_y\hbar]=+\boldsymbol{s}_z\hbar,\ \text{餘類推}, \qquad \text{(VIII-33)}$$

$i\hbar[A, B]\equiv(AB-BA)$。按（28）及（32），得見 $\boldsymbol{s}_z\hbar$ 的本徵值爲 $\frac{1}{2}\hbar$ 及 $-\frac{1}{2}\hbar$, 其本徵向量乃 $\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$ 及 $\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}$，即

$$\boldsymbol{s}_z\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix},\quad \boldsymbol{s}_z\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}=-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix} \qquad \text{(VIII-34)}$$

$$\boldsymbol{s}^2\hbar^2=\frac{\hbar^2}{4}(\sigma_x^2+\sigma_y^2+\sigma_z^2)=\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \qquad \text{(VIII-35)}$$

$$\boldsymbol{s}^2\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}=\frac{3}{4}\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \qquad \text{(VIII-35a)}$$

換言之，在 (28) 的表象，$\boldsymbol{s}_z$ 與 $\boldsymbol{s}^2$ 有共同之本徵矢 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$。

爲簡便計，我們將採下表式

$$\chi_{\frac{1}{2}}\equiv\alpha\equiv\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \chi_{-\frac{1}{2}}\equiv\beta\equiv\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \qquad \text{(VIII-36)}$$

故 (34)，(35) 式乃成

$$s_z\alpha=\frac{1}{2}\alpha,\quad s_z\beta=-\frac{1}{2}\beta,\quad s^2\alpha=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\alpha \qquad \text{(VIII-37)}$$

又

$$(s_x+is_y)\begin{Bmatrix}\alpha\\\beta\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}0\\\alpha\end{Bmatrix} \qquad \text{(VIII-38)}$$

$$(s_x-is_y)\begin{Bmatrix}\alpha\\\beta\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\beta\\0\end{Bmatrix}$$

如我們視 $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\equiv\beta$ 爲 s_z 本徵值$=-\frac{1}{2}$ 的態，$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\equiv\alpha$ 爲 s_z 本徵值$=\frac{1}{2}$ 之態，則 (38) 謂 s_x+is_y 使 β 變爲 α 態，s_x-is_y 使 α 變爲 β 態的算符。

本徵態的歸一化及正交條件乃

$$(1\ \ 0)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=1,\quad (0\ \ 1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=1,\qquad (1\ \ 0)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=0 \qquad \text{(VIII-39a)}$$

或以 α，β 表之：

$$\alpha^*\alpha=1,\quad \beta^*\beta=1,\quad \alpha^*\beta=\beta^*\alpha=0$$

$$\chi^*_{\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}=1,\quad \chi^*_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}=1,\quad \chi^*_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}=\chi^*_{-\frac{1}{2}}\phi_{\frac{1}{2}}=0 \qquad \text{(VIII-39b)}$$

(2) 自旋一軌道交互作用 (spin-orbit interaction)

本節首段曾指出電子自旋的正確來源，有待 Dirac 氏理論。故在本章中，我們將暫引用由古典觀念得來的模型。按此，電子自旋的磁矩

$$\mu_s = g\frac{e}{2mc}\ \frac{\hbar}{2} = g\mu_B s, \qquad g=2, \qquad \text{(VIII-40)}$$

與原子核與電子的相對運動（按 Biot-Savart 定律）所產生的磁場*

$$\mathscr{H} = \frac{Ze\hbar}{mcr^3}\boldsymbol{l} \qquad \text{(VIII-41)}$$

的交互作用能乃

$$H_{so} = 2\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2 \frac{Z}{r^3}(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}) \qquad \text{(VIII-42)}$$

此處 $l\hbar$，$s\hbar$ 乃電子軌道運行的角動量及電子自旋的角動量。

茲視 H_{so} 爲一微擾，欲計算其引致的態能的增加 ΔE_{so}。因不受微擾的子之 Hamiltonian 與 s 無關，故其本徵函數爲

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\chi_{m_s} = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\chi_{m_s} \qquad \text{(VIII-43)}$$

m_l 爲前此之 m，$m_s = \pm\frac{1}{2}$，

---

* 如由 (40) 及 (41) 計算 $(\mu_s\cdot\mathscr{H})$，則結果爲 (42) 式的 2 倍。此因子 "2" 係電子自旋理論的一大困難。1926 年二月，L. H. Thomas 在 Nature **117**, 514, 一文中指出，如對電子與原子核的相對運動作正確的計算，則應有一個 "$\frac{1}{2}$" 的修正。結果乃爲下文 (42) 式。此 "Thomas 修正"，在 Dirac 之相對論電子方程式中，自然的出現，不再需加入"修正"。

$$-l \leq m_l \leq l, \quad m_s = \pm\frac{1}{2} \tag{VIII-44}$$

玆考慮

$$<nlm_lm_s|H_{so}|n'l,m_l'm_s'> = \int \Psi^*_{nlm_l}\chi^*_{m_s}H_{so}\Psi_{n'l'm_l'}\chi_{m_s'}dr \tag{VIII-45}$$

使

$$\xi_{nl,n'l'} = 2Z\mu_B^2\int_0^\infty R_{nl}(r)\frac{1}{r^3}R_{n'l'}(r)r^2dr \tag{VIII-46}$$

$$\xi_{nl} \equiv \xi_{nl,nl} = 2Z\mu_B^2\frac{Z^3}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)a^3}, \qquad a = \frac{\hbar^2}{me^2},$$

$$= \left(\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2}\right)\frac{Z^2\alpha^2}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \tag{VIII-46a}$$

（此式宜與（VIII-26）比較）

（45）式乃成

$$<nlm_lm_s|H_{so}|n'l'm_l'm_s'> = \xi_{nl,n'l'}\iint\Theta^*_{lm_l}\Phi^*_{m_l}\chi^*_{m_s}$$

$$\times(l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z)\Theta_{l'm_l'}\Phi_{m_l'}\chi_{m_s'}d\cos\theta d\varphi \tag{VIII-47}$$

l_x, l_y, l_z 的矩陣元素，已見第四章（IV-142），（IV-145），（IV-146）各式。其不等於零者爲

$$<l, m_l|l_z|l, m_l> = m_l \tag{VIII-48a}$$

$$<l, m_l|l_x|l, m_l-1> = i<l, m_l|l_y|l, m_l-1>$$

$$= -\frac{1}{2}\sqrt{(l-m_l+1)(l+m_l)} \tag{VIII-48b}$$

$$<l, m_l|l_x|l, m_l+1> = -i<l, m_l|l_y|l, m_l+1> =$$

$$=-\frac{1}{2}\sqrt{(l-m_l)(l+m_l+1)} \qquad \text{(VIII-48c)}$$

s_x, s_y, s_z 的矩陣元素，在（28）式的表象，其不等於零者爲

$$<m_s|s_z|m_s>=m_s \qquad \text{(VIII-49a)}$$

$$<m_s|s_x|m_s-1>=i<m_s|s_y|m_s-1>=\frac{1}{2} \qquad \text{(VIII-49b)}$$

$$<m_s|s_x|m_s+1>=-i<m_s|s_y|m_s+1>=\frac{1}{2} \qquad \text{(VIII-49c)}$$

由上（48），（49）各式，卽得

$$<l, m_l, m_s|(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})|l, m_l-1, m_s+1>=\frac{1}{2}\sqrt{(l-m_l+1)(l+m_l)},$$

$$<l, m_l, m_s|(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})|l, m_l+1, m_s-1>=\frac{1}{2}\sqrt{(l-m_l)(l+m_l+1)}, \qquad \text{(VIII-50)}$$

$$<l, m_l, m_s|(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})|l, m_l, m_s>=m_l m_s$$

由（50），得見（$\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}$）對量子數 l 及

$$m=m_l+m_s \qquad \text{(VIII-51)}$$

是對角的。後一性質，非偶然的而係由於下對易關係的*

$$(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})(l_z+s_z)-(l_z+s_z)(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})=0 \qquad \text{(VIII-52)}$$

又由第二章（II-8）式，卽得

$$\boldsymbol{l}^2(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})-(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})\boldsymbol{l}^2=0 \qquad \text{(VIII-53)}$$

由（35）及（32）式，卽得

---

* （52）式由（II-7）及（VIII-33）卽可證明。

$$\boldsymbol{s}^2(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})-(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})\boldsymbol{s}^2=0 \tag{VIII-54}$$

玆定義 $\boldsymbol{j}$ 爲 $\boldsymbol{l}$ 與 $\boldsymbol{s}$ 之和

$$\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s} \tag{VIII-55}$$

故

$$\boldsymbol{j}^2=\boldsymbol{l}^2+\boldsymbol{s}^2+2(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}) \tag{VIII-56}$$

由 (52), (53), (54), 故得

$$\boldsymbol{j}^2(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})-(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})\boldsymbol{j}^2=0 \tag{VIII-57}$$

換言之，我們可得一個表象，使下列各算符同時成對角矩陣，(按第一章定理（十六))

$$\boldsymbol{j}^2, \boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{s}^2, l_z+s_z \text{ 同時爲對角矩陣,} \tag{VIII-58}$$

按第一章定理（十七)，此四算符有共同之本徵函數 ϕ（或本徵態，或本徵矢量)。按 (II-18) 或 (IV-120)，$\boldsymbol{l}^2$ 之本徵值爲

$$\boldsymbol{l}^2\phi=l(l+1)\phi \tag{VIII-59}$$

由 (35a), (36)

$$\begin{aligned} S^2\begin{Bmatrix}\alpha\\ \beta\end{Bmatrix} &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\begin{Bmatrix}\alpha\\ \beta\end{Bmatrix} \\ &= s(s+1)\begin{Bmatrix}\alpha\\ \beta\end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{VIII-60}$$

同法，$\boldsymbol{j}^2$ 的本徵値爲

$$\boldsymbol{j}^2\phi=j(j+1)\phi \tag{VIII-61}$$

$$l-\frac{1}{2}\geq j\leq l+\frac{1}{2} \tag{VIII-62}$$

(58) 表象，爲簡便故，將稱爲 (j, m)-表象。

我們務須注意者，在此表象中，H_{s_0} (42) 式對量子數 j，

m 言是對角矩陣，但對量子數 n 則否，蓋 (47) 式中之因子 $\xi_{nl,n'l}$ 當 $n'\neq n$ 時不等於零也。n 不同的態間的 H_{so} 微擾效應，將於第二階 (second order) 效應，在某些情形下（即某些現象下）有其重要性，如對某些鹼金屬原子主系光譜雙重線間的強度反應常現象，Fermi 的解釋理論是也（見下文第 (70) 式下之註）。在目前的討論中，我們將不計 (47) 式 n，n' 不同的矩陣元素。

在 (j,m)-表象中，(l_z+s_z) 是對角矩陣，但 l_z 及 s_z 各別則皆非對角的，蓋 $l_z(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})-(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})l_z\neq 0$，$s_z(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})-(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})s_z\neq 0$ 故 l_z，s_z 各別亦不與 $\boldsymbol{j}^2$ 對易也。

(45) 及 (47) 係以 (43) 式的 $\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\chi_{m_s}$ 爲基礎函數（或稱基礎向量，basic kets)。這些基礎函數，構成一個表象，在該表象中，l_z 及 s_z 各別的成一對角矩陣（見 (48a), (49a) 式)。此表象稱爲 (m_l,m_s)-表象。在此表象，H_{so}（含 $(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})$）將非對角（見 (50) 式)。

爲 (43) 式的 $\Psi_{nlm_l}\chi_s$ 的可直接寫出，我們將由 (m_l,m_s)-表象開始，計算 (47) 式中的積分。

玆以 $l=2$ 爲例。$-2\leq m_l\leq 2$，$-\dfrac{1}{2}\leq m_s\leq\dfrac{1}{2}$，$-\dfrac{5}{2}\leq m\leq\dfrac{5}{2}$。下圖乃 $(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})$ 在 (m_l,m_s)-表象的矩陣。$(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})$ 的本徵值乃由下方程式之根得之

$$\|\langle m_l,m_s|(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})|m_{l'},m_{s'}\rangle-\epsilon\delta_{m_lm_l'}\delta_{m_sm_s'}\|=0 \tag{VIII-63}$$

		m'	5/2	3/2	3/2	1/2	1/2	$-1/2$	$-1/2$	$-3/2$	$-3/2$	$-5/2$
		m_l'	2	2	1	1	0	0	-1	-1	-2	-2
		m_s'	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
m	m_l	m_s										
5/1	2	$\frac{1}{2}$	◎									
3/2	2	$-\frac{1}{2}$		◎	*							
	1	$\frac{1}{2}$		△	◎							
1/2	1	$-\frac{1}{2}$				◎	*					
	0	$\frac{1}{2}$				△	◎					
$-1/2$	0	$-\frac{1}{2}$						◎	*			
	-1	$\frac{1}{2}$						△	◎			
$-3/2$	-1	$-\frac{1}{2}$								◎	*	
	-2	$\frac{1}{2}$								△	◎	
$-5/2$	-2	$-\frac{1}{2}$										◎

◎代表 $m_l=m_{l'}\ m_s\ -m_s'$

$$*\text{代表}\ m_l=m+\frac{1}{2},\quad m_{l'}=m-\frac{1}{2} \tag{VIII-65}$$

△代表 $m_l=m-\frac{1}{2},\quad m_{l'}=m+\frac{1}{2}$

此外其他的元素皆等於零。(63) 方程式乃成兩個線性的，四個二次方的方程式。兩個線性的為（見 (48a), (49a)）

$$m_l m_s-\epsilon=0 \tag{VIII-66}$$

或

$$\epsilon=(l)\left(\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}l \quad (l=2\ \text{在目前之例題})$$

及

$$\epsilon=(-l)\left(-\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}l$$

(VIII-66a)

此二根相等，故有簡併情形。四個二次方程式爲

$$\begin{vmatrix} \langle m_l m_s|(l\cdot s)|m_l m_s\rangle-\epsilon & \langle m_l m_s|(l\cdot s)|m_l-1, m_s+1\rangle \\ \langle m_l-1, m_s+1|(l\cdot s)|m_l, m_s\rangle & \langle m_l-1, m_s+1|(l\cdot s)|m_l-1, m_s+1\rangle-\epsilon \end{vmatrix}=0$$

(VIII-67a)

由 (50) 及 (65)，

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}\left(m_l+\frac{1}{2}\right)-\epsilon & -\frac{1}{2}\sqrt{\left(l-m+\frac{1}{2}\right)\left(l+m+\frac{1}{2}\right)} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{\left(l-m+\frac{1}{2}\right)\left(l+m+\frac{1}{2}\right)} & \frac{1}{2}\left(m+\frac{1}{2}\right)-\epsilon \end{vmatrix}=0$$

(VIII-67b)

其根爲

$$\epsilon=\begin{cases} \frac{1}{2}l \\ -\frac{l+1}{2} \end{cases} \qquad \text{(VIII-68)}$$

故 (63) 式的根爲

$$\epsilon=\begin{cases} \frac{l}{2}, & \text{簡併度 } 2l+2 \\ -\frac{l+1}{2}, & \text{簡併度 } 2l \end{cases} \qquad \text{(VIII-69)}$$

因 H_{so} 對 l 量子數有對角性，又因我們略去 n，n' 不同態間的

微擾，故 H_{s0} 的本徵值乃*

$$\Delta E_{s0}=\begin{Bmatrix} \frac{l}{2} \\ -\frac{l+1}{2} \end{Bmatrix}\xi_{nl} \qquad \text{(VIII-70)}$$

---

* 上 (63)—(70) 各式，祇係考慮 H_{s0} 與主量子數 n 對角的矩陣元素

$$<nlm_lm_s|H_{s0}|nlm_l'm_s'>$$

玆取鹼金屬原子的主系光譜線

$$s\ {}^2S_{\frac{1}{2}}——np\ {}^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$$

兩分線之强度之比例，係 $\left(2\cdot\frac{1}{2}+1\right):\left(2\cdot\frac{3}{2}+1\right)=1:2$。惟 Cs 原子的主系雙線之强度比例，與 $1:2$ 有差。此現象之解釋如下：

玆考慮 H_{s0} 與 n 非對角的元素

$$<nlm_lm_s|H_{s0}|n'lm_l'm_s'>$$

由 (42)

$$H_{s0}=\xi(r)(l\cdot s),\quad \xi(r)=2\mu^2{}_B\frac{Z}{r^3}$$

由 (46)，(68)，

$$<nlm_lm_s|H_{s0}|n'lm_l'm_s'>=\xi_{nl,n'l}<m_lm_s|l\cdot s|m_l'm_s'>$$

故經解 (67b) 後，可得 (以 $l=1$ 爲例)

$$<n^2P_{\frac{3}{2}}|H_{s0}|n'^2P_{\frac{3}{2}}>=\frac{1}{2}\xi_{np,n'p},$$

$$<n^2P_{\frac{1}{2}}|H_{s0}|n'^2P_{\frac{1}{2}}>=-\xi_{np,n'p}$$

按第五章 (V-14) 式，$np\ {}^2P_{\frac{1}{2}}$，$np\ {}^2P_{\frac{3}{2}}$ 的第一階微擾函數玆乃爲

$$\Psi(np\ {}^2P_{\frac{3}{2}})=\Psi^0(np\ {}^2P_{\frac{3}{2}})+\frac{1}{2}\sum_{n'}\frac{\xi_{np,np}}{E_n^0-E_{n'}^0}\Psi^0(n'p\ {}^2P_{\frac{3}{2}})$$

$$\Psi(np\ {}^2P_{\frac{1}{2}})=\Psi^0(np\ {}^2P_{\frac{1}{2}})-\sum_{n'}\frac{\xi_{np,np}}{E_n^0-E_{n'}^0}\Psi^0(n'p\ {}^2P_{\frac{1}{2}})$$

故 ${}^2S_{\frac{1}{2}}——np^2P_{\frac{3}{2}}$，${}^2S_{\frac{1}{2}}——np^2P_{\frac{1}{2}}$ 强度之比，爲

$$2\cdot\frac{\left|<s|r|np>+\frac{1}{2}\sum_{n'}\frac{\xi_{np,n'p}}{E_0^0-E_{n'}^0}<s|r|n'p>\right|^2}{\left|<s|r|np>-\sum_{n'}\frac{\xi_{np,n'p}}{E_n^0-E_{n'}^0}<s|r|n'p>\right|^2}$$

此值自差於 2 也。(見 E. Fermi, Z.f. Phys. 59, 680, (1929) 文)。

此項理論，屬於所謂"組態交互作用"，詳見下文第九章第 6 節，及第十章第 5 節。

$$\xi_{nl}=\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2}(Z\alpha)^2\frac{1}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}$$

$$=\frac{Z^2Rhc(Z\alpha)^2}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\text{（見（27）式下註）}$$

(VIII-71)

(3) (j, m)-表象與 (m_l, m_s)-表象間的變換

由（68）式，已得 $(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})$ 的本徵值

$$(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})=\begin{cases}\dfrac{l}{2}\\[2ex]-\dfrac{l+1}{2}\end{cases}\qquad\text{(VIII-72)}$$

由（56），（59），（60），（62）等，即得 j 的本徵值，

$$j=\begin{cases}l+\dfrac{1}{2}, & (\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})=\dfrac{l}{2},\\[2ex] l-\dfrac{1}{2}, & (\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})=-\dfrac{l+1}{2}\end{cases}\qquad\text{(VIII-72a)}$$

從所謂矢量模型觀點，（72a）的兩個 j 值，可視爲 $\boldsymbol{l}$ 與 $\boldsymbol{s}$ 兩矢量同與反方向。

相當於（72）兩本徵值的 $(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})$ 的本徵函數 ϕ，可按本册第一章定義十三定之，玆使 j，m 爲 j 及 l_z+s_z 的量子數，則（61）式可寫爲

$$\boldsymbol{j}^2\phi_{j,m}=j(j+1)\phi_{j,m}\qquad\text{(VIII-73)}$$

$$j=l+\frac{1}{2}:\quad \phi_{j,m}=\sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\Psi_{m-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}-\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\Psi_{m+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$$

(VIII-74)

$$j=l-\frac{1}{2}:\quad \phi_{j,m}=\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\Psi_{m-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}\pm\sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\Psi_{m+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$$

此式中的 Ψ，係 Ψ_{m_l,m_s}，換言之，乃（43）式中的

$$\Psi_{m_l,m_s}=\Theta_{lm_l}\Phi_{m_l}\chi_s \tag{VIII-75}$$

即所謂（m_l, m_s）-表象的基礎向量也。（74）乃由（m_l, m_s）-表象變換至（j, m）-表象的變換方程式。其反變換則爲

$$\begin{aligned} m_l=m-\frac{1}{2}:&\quad \Psi_{m_l,m_s}=\sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\phi_{l+\frac{1}{2},m}+\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\phi_{l-\frac{1}{2},m} \\ m_s=\frac{1}{2}& \end{aligned}$$

$$\tag{VIII-76}$$

$$\begin{aligned} m_l=m+\frac{1}{2}:&\quad \Psi_{m_l,m_s}=-\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\phi_{l+\frac{1}{2},m}\pm\sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}}\phi_{l-\frac{1}{2},m} \\ m_s=-\frac{1}{2}& \end{aligned}$$

（75），（76）爲表象變換中其基礎矢量（basic vector）變換的一特例，甚爲重要。

（72）式現可以下式表之

$$<j,m|(l\cdot s)|j,m>=\begin{cases}<l+\frac{1}{2},m|\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}|l+\frac{1}{2},m>=\frac{l}{2}\\ <l-\frac{1}{2},m|\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}|l-\frac{1}{2},m>=-\frac{l+1}{2}\end{cases} \tag{VIII-77}$$

$$=\frac{1}{2}<j,m|\boldsymbol{j}^2-\boldsymbol{l}^2-\boldsymbol{s}^2|j,m>$$

$$=\frac{1}{2}[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)] \tag{VIII-78}$$

$$=\begin{cases}\frac{l}{2}, & \text{如 } j=l+\frac{1}{2}\\ -\frac{l+1}{2}, & \text{如 } j=l-\frac{1}{2}\end{cases}$$

4. j 及 m 的選擇定則

量子數 l 的（電偶輻射及磁偶輻射）選擇定則，已見（VII-4）及（VII-6）式。兹因電子自旋的引入，故有 j，m 量子數。本節將以第二章第 1 節的方法，求 j 及 m 的選擇定則。

兹使 $\boldsymbol{L}(L_x, L_y, L_z)$ 示電子的軌道運動的角動量，$\boldsymbol{r}(x, y, z)$ 爲座標。由（IV-124），（IV-128），（IV-129），

$$L_z z - z L_z = 0 \quad \text{(VIII-79a)}$$

$$L_z(x+iy)-(x+iy)L_z=(x+iy)\hbar \quad \text{(VIII-79b)}$$

$$(x+iy)(L_x+iL_y)-(L_x+iL_y)(x+iy)=0 \quad \text{(VIII-79c)}$$

使 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 爲（55）式 j 的算符，$s(s_x, s_y, s_z)$ 見（37），（38）式

$$J_z = L_z + s_z \quad \text{(VIII-80)}$$

因 s 祇運作於自旋座標（前此未顯明的寫出的），故 S 與 x，y，z，L_x，L_y，L_z 均對易，由（79a, b, c）乃得*

$$J_z z - z J_z = 0 \quad \text{(VIII-81a)}$$

$$J_z(x+iy)-(x+iy)J_z=(x+iy)\hbar \quad \text{(VIII-81b)}$$

---

* （81）各式，於多個電子的系統亦可應用，祇需將 x，y，J_z 等，代以 Σx_i，Σy_i，$\Sigma J_{zi} \equiv J_z$ 等。

$$J_z(x-iy)-(x-iy)J_z=-(x-iy)\hbar \quad \text{(VIII-81c)}$$

$$(x+iy)(J_x+iJ_y)-(J_x+iJ_y)(x+iy)=0 \quad \text{(VIII-81}d\text{)}$$

玆取 (58) 的 (j,m)-表象，J^2，J_z，$H=H_0+H_{s0}$ 皆係對角矩陣。J^2，J_z 的本徵值爲（見 (61) 式）

$$J^2\phi_{j,m}=j(j+1)\hbar^2\phi_{j,m} \quad \text{(VIII-82)}$$

$$J_z\phi_{j,m}=m\hbar\phi_{j,m} \quad \text{(VIII-83)}$$

故由 (81a)，(81b)，(81c)，即得

$$(m'-m'')<m'|z|m''>=0, \quad \text{(VIII-84a)}$$

$$(m'-m''-1)<m'|x+iy|m''>=0, \quad \text{(VIII-84b)}$$

$$(m'-m''+1)<m'|x-iy|m''>=0, \quad \text{(VIII-84c)}$$

如使

$$<m'|z|m''>\neq 0,\ \text{則}\ \Delta m=m'-m''=0, \quad \text{(VIII-85a)}$$

$$<m'|x\pm iy|m''>\neq 0,\ \text{則}\ \Delta m=m'-m''=\pm 1 \quad \text{(VII-85b)}$$

故 m 的選擇定則爲

$$\Delta m=0,\ \pm 1。 \quad \text{(VIII-85c)}$$

因

$$[J^2,J_x]=0,\ [J^2,\ J_y]=0,$$

故 J_x+iJ_y 與 J^2 對易，即 J_x+iJ_y 對量子數 j 係對角的*。

$$J_x+iJ_y=L_x+iL_y+S_x+iS_y$$

由 (48b, c) 及 (49b, c)，J_x+iJ_y 的（唯一的）不等於零的矩陣元素爲

---

* J_x，J_y 不與 J_z 对易，故 J_x+iJ_y 對量子數 m 則對非角的。

$$<j', m'|J_x+iJ_y|j', m'-1>。\qquad \text{(VIII-86)}$$

由（84b）及（85b），$x+iy$ 的不等於零的矩陣元素乃

$$<j', m'|x+iy|j'', m'-1> \qquad \text{(VIII-87)}$$

故（81d）式乃成

$$<j', m|J_x+iJ_y|j', m'-1><j', m'-1|x+iy|j'', m'-2>$$
$$=<j', m'|x+iy|j'', m'-1><j'', m'-1|J_x+iJ_y|j'', m'-2>$$
$$\text{(VIII-88)}$$

使左方不等於零，務需有

$$-j'+1 \leq m' \leq j'$$
$$-j'+1 \leq m' \leq j''+2 \qquad \text{(VIII-89)}$$

使右方不等於零，務需有

$$-j'+1 \leq m' \leq j'$$
$$-j''+2 \leq m' \leq j''+1 \qquad \text{(VIII-90)}$$

故使（88）式有意義，務必能得一個同時滿足（89），（90）式的 m'。玆假設 $j''=j'$，則 m' 須滿足

$$-j'+2 \leq m' \leq j' \qquad \text{(VIII-90a)}$$

設 $j''=j'+1$，則

$$-j'+1 \leq m' \leq j'。\qquad \text{(VIII-90b)}$$

設 $j'''=j-1$，則

$$-j'+3 \leq m' \leq j'。\qquad \text{(VIII-90c)}$$

惟如 $j''=j'+2$，則（89）及（90）兩式對 m' 的要求不同，二者不同時滿足矣。故

$$\Delta j = j'' - j' = 0, \pm 1 \qquad \text{(VIII-91)}$$

（$0 \longleftrightarrow 0$ 除外，見（90a）式）

此乃 j 的選擇定則。

本節的方法，係源自 Dirac 氏。其一般化的方法，可參閱 E. U. Condon 與 G. H. Shortley: The Theory of Atomic Spectra 一書第三，四章關於角動量，選擇定則，變換方程式等結果，皆可以群論方法得之。

5. 微細結構 (fine structure)

由（70）及（71）式，與（26）式的並視，得見自旋一軌道交互作用 ΔE_{so} 與相對論的修正項，係同級大小量。兹將（26）式作（70）ΔE_{so} 項的修正，即得

$$E_{n,l} = -\frac{Z^2Rhc}{n^2} - \frac{Z^2Rhc(Z\alpha)^2}{n^4}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) + \frac{Z^2Rhc(Z\alpha)^2}{n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\begin{pmatrix} \frac{l}{2} \\ -\frac{l+1}{2} \end{pmatrix} + \cdots$$

$$= -\frac{Z^2Rhc}{n^2} - \frac{Z^2Rhc(Z\alpha)^2}{n^4}\begin{Bmatrix} \left(\frac{n}{l+1}\right) - \frac{3}{4} \\ \left(\frac{n}{l} - \frac{3}{4}\right) \end{Bmatrix} + \cdots, \quad \begin{matrix} l\ s \\ \uparrow\uparrow \\ \uparrow\downarrow \end{matrix} \qquad \text{(VIII-92)}$$

以此式與（27）式（Sommerfeld 公式）比較，得見此新結果

(按量子力學計算相對論修正及自旋一軌道交互作用)，在數值上竟與 Sommerfeld 用古典力學計算相對論的修正相同。(其分別處是 (27) 式中的 k，係由 $1,2,\cdots$至 n 的整數，而 (79) 式中的 l，則係由 $0,1,\cdots$至 $n-1$ 的整數。) (92式有上，下二式；上式之 l，可用於 $l=0,1,2\cdots$；下式之 l，則祇可用於 $l=1,2,\cdots$；蓋在 $l=0$ 情形下，$j=l+s$ 祇有 $j=\frac{1}{2}$ 而無 $-\frac{1}{2}$ 值也。

下表就 $n=2,3$ 態的微細結構，按 (26)，(70)，(92) 及 Sommerfeld 的 (27) 公式列作比較。

由 (92) 或 (93)，得見同 j 值的精細結構能態是簡併的，如

$$j=\begin{cases}(l+1)-\frac{1}{2}\\ l+\frac{1}{2}\end{cases}\quad \text{兩態的能相同}$$

故 (92) 式的能雖在數值上與 Sommerfeld 理論的 (27) 式相等，態的量子數却異。例如 (27) 式 $n=3,k=2$ 祇是一個態，而同此能值在 (79) 式中，却是 $(l=2,j=l-s=2-\frac{1}{2})$，與 $(l=1,j=l-1+s=1+\frac{1}{2})$ 兩簡併態。因此，由 $n=3$ 至 $n=2$ 態的電偶輻射線 (稱曰 H_α—線) 的微細結構，按(27) 及 (92) 理論亦不同。

按量子論，量子數 k 的選擇定則為

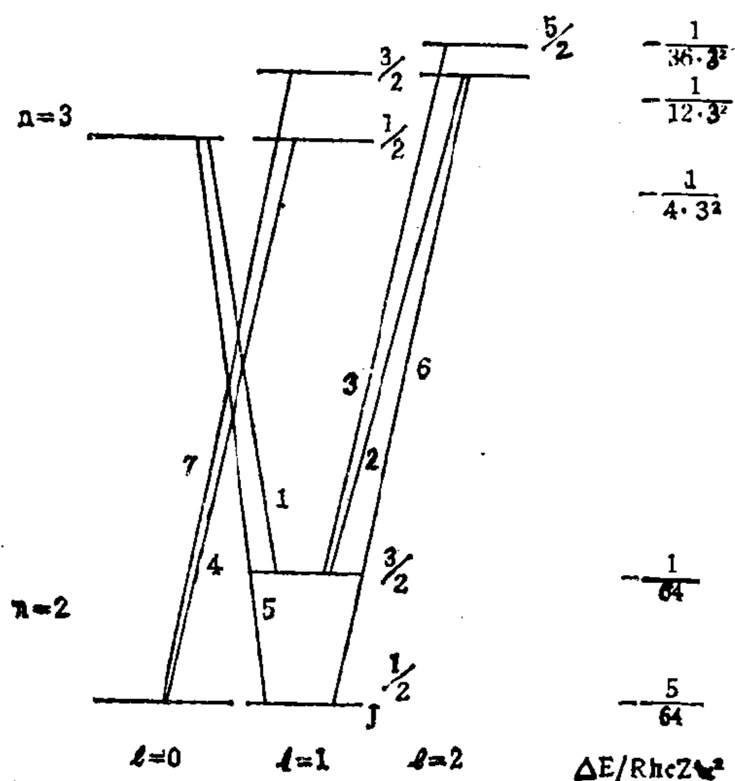
$$\Delta k=\pm 1 \qquad \text{(VIII-94)}$$

按量子力學，量子數 l 及 j 的選擇定則為 (4)，(91)

(VIII-93)

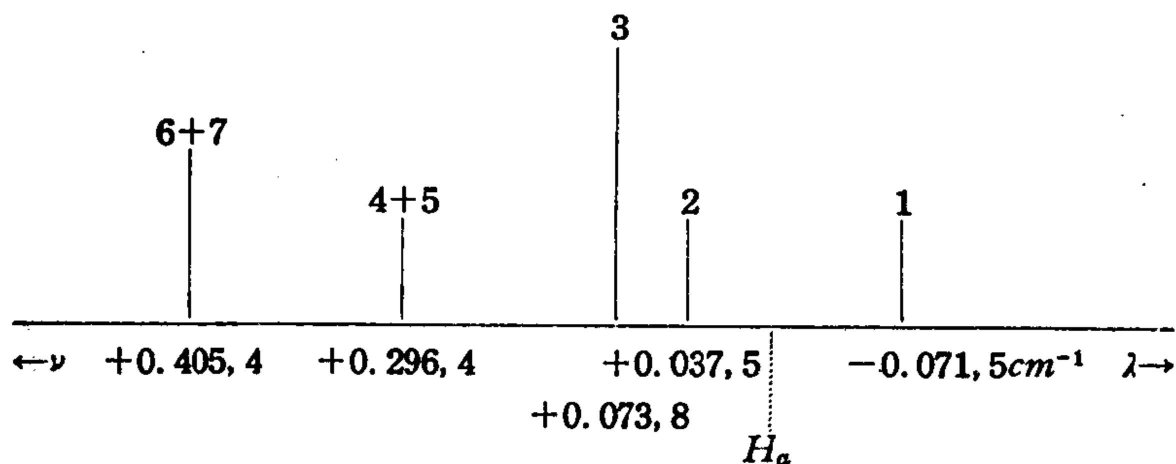
	相　對　論 (26)		自旋-軌道 (70)		(26)+(70) (72)	Sommerfeld (27)		單位
	l		j			k		
$n=3$	2	$-\left(\frac{3}{5/2}-\frac{3}{4}\right)$	5/2	$+\frac{1}{5}$	$-\left(\frac{3}{3}-\frac{3}{4}\right)$	3	$-\left(\frac{3}{3}-\frac{3}{4}\right)$	$\frac{RhcZ^4\alpha^2}{3^4}$
			3/2	$-\frac{3}{10}$	$-\left(\frac{3}{2}-\frac{3}{4}\right)$	2	$-\left(\frac{3}{2}-\frac{3}{4}\right)$	
	1	$-\left(\frac{3}{3/2}-\frac{3}{4}\right)$	3/2	$+\frac{1}{2}$	$-\left(\frac{3}{2}-\frac{3}{4}\right)$			
			1/2	-1	$-\left(\frac{3}{1}-\frac{3}{4}\right)$	1	$-\left(\frac{3}{1}-\frac{3}{4}\right)$	
	0	$-\left(\frac{3}{1/2}-\frac{3}{4}\right)$	1/2	$+3$	$-\left(\frac{3}{1}-\frac{3}{4}\right)$			
$n=2$	1	$-\left(\frac{2}{3/2}-\frac{3}{4}\right)$	3/2	$+\frac{1}{3}$	$-\left(\frac{2}{2}-\frac{3}{4}\right)$	2	$-\left(\frac{2}{2}-\frac{3}{4}\right)$	$\frac{RhcZ^4\alpha^2}{2^4}$
			1/2	$-\frac{2}{3}$	$-\left(\frac{2}{1}-\frac{3}{4}\right)$	1	$-\left(\frac{2}{1}-\frac{3}{4}\right)$	
	0	$-\left(\frac{2}{1/2}-\frac{3}{4}\right)$	1/2	$+2$	$-\left(\frac{2}{1}-\frac{3}{4}\right)$			

$$\Delta l = \pm 1, \qquad \Delta j = 0, \ \pm 1 \tag{VIII-95}$$



(VIII-96)

圖 (VII-96) 乃示 H_α 線按 (95) 選擇定則的微細結構。右行之 ΔE 值，乃係對 Bohr 公式 $-\frac{Rh_c}{n^2}$ 的修正（見 (92) 式)。各分線的頻率對 Bohr 公式值 $\nu_\alpha = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right)$ 之差，以 cm^{-1} 單位表之，圖中虛線乃 ν_α 值。



(VIII-97)

如按 Sommerfeld 理論，則選擇定則爲（94）式，上圖中之第 2，第 4 及第 5 各分線將不出現，觀察的結果，顯和（97）圖所示較爲吻合。

1928年，Dirac 創其符合狹義相對論原則的電子波動方程式，其詳將留俟本書第七册。按 Dirac 的方程式，能的公式（與（24）式比較）爲

$$\frac{E}{mc^2}=\left[1+\frac{Z^2\alpha^2}{\left[n-j-\frac{1}{2}+\sqrt{\left(j+\frac{1}{2}\right)^2-Z^2\alpha^2}\right]^2}\right]^{-1/2}-1 \qquad \text{(VIII-98)}$$

如 $j=l+\frac{1}{2}$，則此式的數值，與 *Sommerfeld* 公式（*VIII-27a*）相等，因 $k=l+1$，$n_r=n-k$ 也。如將（98）按（$Z^2\alpha^2$）展開，則當 $j=l\pm\frac{1}{2}$時，其首二項即（92）式，其E值適如（93）表，其 $H\alpha$ 線結構如圖（97）。

惟 $H\alpha$ 線及氫原子的問題，並未止於 Dirac 的理論。1947年，W.E. Lamb 氏（與其學生 Retherford）加磁場於（原子束中的）氫原子，以（電磁）微波（波長約在 3*cm*）測 $2^2S_{\frac{1}{2}}\longrightarrow 2^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$（即$n=2, l=0\longrightarrow n=2, l=1$）的 Zeeman 躍遷*，發現 $2^2S_{\frac{1}{2}}$ 態之能，較（92）式，或（93）表中之值，升高了約 $0.033cm^{-1}$。這升高稱爲"Lamb 移"(shift)。這"移"的結果，是使圖(97)中的第 4 分線向長波方向移 $0.033cm^{-1}$ 而與第 5 分線分離；亦使第 7 分線向長波移此值而與第 6 分線分離。Lamb 移現象，在量子電動力學（或稱量子場論）的發展中，甚爲重要。給予

* 此實驗將在下文第 6 節再略述其原理。

Schwinger, Feynman, Tomonaga 諸人(1946年左右開始)理論的首個實驗上的支持。**簡單的說，"Lamb 移"的能的變更，是由於電子與電磁場的交互作用——電子和"眞空"的電磁場交互作用，與"眞空"受原子核的電場影響下和電子的交互作用，二者之差別之故。(所謂"眞空"的極化效應)。 s 電子 ($l=0$) 的波函數 $\Psi(r)$，在 $r=0$ 附近，其 $|\Psi(r)|^2 \neq 0$，故 $2^2S_{\frac{1}{2}}$ 態的 Lamb 移遠較 $2^2P_{\frac{1}{2}}(l=1)$ 的 Lamb 移為大。

6. Zeeman 效應

(1) Paschen-Back 效應

先考慮無自旋的電子，原子核的靜電場 (位能V) 及一外磁場 B=curl A 中，其 Hamiltonian (見第七章(VII-38) 式) 乃

** 量子電動力學的另一重要的實驗，是電子的 g－因子即電子的比例式

$$\frac{\text{磁偶矩}}{\text{角動量}}=g\frac{e}{2mc} \tag{VIII-99}$$

中的g值按 Dirac 之相對論的電子方程式，$g=2$，如 (VIII-9) 式中然。惟按 Schwinger, Feynman 等的理論及 P. Kusch 的實驗，$g=2\left(1+\frac{1}{2\pi}\alpha+\cdots\right)$，$\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}\simeq\frac{1}{137}$

$$H_0+\frac{e}{\mu c}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p})=\frac{1}{2\mu}(P_x^2+P_y^2+P_z^2)+V+\frac{e}{\mu c}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p})$$
(VIII-100)

如磁場乃沿 z－軸的均勻場 B，我們可採 $\boldsymbol{A}(A_x, A_y, A_z)$ 如下

$$A_x=-\frac{1}{2}By,\quad A_y=\frac{1}{2}Bx,\quad A_z=0 \qquad \text{(VIII-101)}$$

$$\frac{e}{\mu c}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P})=\frac{eB}{2\mu c}(xP_y-yP_x)$$

$$=\frac{e\hbar}{2\mu c}Bl_z=\mu_B Bl_z \qquad \text{(VIII-102)}$$

$l_z\hbar$ 係電子沿 z-軸的分角動量，μ_B 係 Bohr 磁矩。

玆假設電子有自旋，其磁矩爲 $g\mu_B s=2\mu_B s$（見第 (VIII-40) 式)，並考慮下述情形：自旋磁矩與軌道運動的交互作用 $H_{s o}$ (VII-42) 甚小，自旋磁矩祇與外磁場 B 有作用，此作用爲 $2\mu_B Bs_z$，$z_s=\pm\frac{1}{2}$ 乃 $\boldsymbol{s}$ 沿 z 軸的分量。故此與 (102) 式的總微擾爲*

$$H_B=\mu_B B(\boldsymbol{l}_z+2\boldsymbol{s}_z) \qquad \text{(VIII-103)}$$

由 (58) 式，已知

$$\boldsymbol{j}^2(\boldsymbol{l}_z+\boldsymbol{s}_z)-(\boldsymbol{l}_z+\boldsymbol{s}_z)\boldsymbol{j}^2=0 \qquad \text{(VIII-104)}$$

惟

$$\boldsymbol{j}^2\boldsymbol{s}_z-\boldsymbol{s}_z\boldsymbol{j}^2\neq 0,$$

故如

$$H=H_0+H_B, \qquad \text{(VIII-105)}$$

則

---

* 此式可得自 Dirac 的電子方程式。見本書第七册。

$$Hj^2-j^2H\neq 0,$$

換言之，在 H-表象，j 非一個"好的量子數"，祇有 m 是的。

在 (m_l, m_s)-表象，則 $H=H_0+H_B$ 是對角矩陣，且

$$<m_l m_s|H_B|m_l, m_s>=\mu_B B<m_l, m_s|l_z+2s_z|m_l, m_s>$$

$$=(m_l+2m_s)\mu_B B \qquad \text{(VIII-106)}$$

$$=(m+m_s)\mu_B B \qquad \text{(VIII-106a)}$$

因

$$-(l+1) \le m_l+2m_s \le l+1$$

故 H_B 有 $2l+3$ 個不同的本徵值，其中有 4 個係單獨的，$2l-1$ 個係双重簡併的，共有 $2(2l+1)=2(2l-1)+4$ 個本徵值。

上 (106) 式的情形（電子的軌道角動量及電子自旋，二者獨立的受外磁場的作用而無交互作用），稱爲 Paschen-Back 效應。此情形是當外磁場極强的限極情形。玆考慮 H_{s0} 的影響。

(2) 强磁場

所謂"强磁場"，乃 $\mu_B B\gg\xi_{nl}$ 的情形。在此情形下我們視 H_0+H_B〔(105) 式，見 (100) 式〕爲未受微擾的系統，而視 H_{s0} 爲微擾。H_0+H_B 的本徵態乃 (43) 式的

$$R_{nl}\Theta_{lm_l}\Phi_{m_l}\chi_{m_s} \equiv |n, l, m_l, m_s> \qquad \text{(VIII-107)}$$

（此係 (m_l, m_s)-表象）。H_{s0} 的能變更乃 (47) 式的對角元素

$$<n, l, m_l, m_s|H_{s0}|n, l, m_l, m_s>=m_l m_s\xi_{nl}$$

(VIII-108)

（見 (65)，(70)，(71) 各式。

由 (106a) 及 (108)，即得

$$\Delta E = \Delta E_B + \Delta E_{so}$$
$$= (m+m_s)\mu_B B + m_l m_s \xi_{nl}。 \qquad \text{(VIII-109)}$$
$$(\mu_B B \gg \xi_{nl})$$

(3) 弱磁場

所謂弱磁場，乃 $\mu_B B \ll \xi_{nl}$ 的情形。在此情形上，我們視 $H_0 + H_{so}$ 爲未受微擾的系統，而視 H_B 爲微擾。$H_0 + H_{so}$ 對 j，m 量子數係對角的，已見 (58) 式*。由 (70)，(71) 式得

$$\langle n,l,j,m|H_{so}|n,l,j,m\rangle = \begin{Bmatrix} \dfrac{l}{2} \\ -\dfrac{l+1}{2} \end{Bmatrix} \xi_{nl} \qquad \text{(VIII-110)}$$

在此 (j,m)-表象，H_B 的初級微擾爲

$$\langle n,l,j,m|H_B|n,l,j,m\rangle = \mu_B B \langle j,m|l_z+2s_z|j,m\rangle \cdot$$

或

$$\Delta E_B = \mu_B B \langle l \pm \frac{1}{2}, m|l_z+2s_z|l\pm\frac{1}{2}, m\rangle$$
$$\text{(VIII-111)}$$

按 (76) 式及下兩本徵值方程式 $(\phi_{m_l,m_s} = |m_l, m_s\rangle)$

$$(l_z+2s_z)\Psi_{m-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \left(m+\frac{1}{2}\right)\Psi_{m-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$$

$$(l_z+2S_z)\Psi_{m+\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \left(m-\frac{1}{2}\right)\Psi_{m+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$$

* H_{so} 量子數 n 乃非對角的。$\langle n,l|H_{so}|n',l\rangle$，$n' \neq n$ 祇於第二級微擾出現，兹略去。

故得

$$\Delta E_B=\frac{2l+1\pm1}{2l+1}m\mu_B B,\ j=\pm\frac{1}{2} \qquad \text{(VIII-112)}$$

$$=m\begin{Bmatrix}g_1\\g_2\end{Bmatrix}\mu_B B,\ \ j=l\pm\frac{1}{2} \qquad \text{(VIII-112a)}$$

$$g_1=\frac{2l+2}{2l+1},\ \left(j=l+\frac{1}{2}\right),\ \ g_2=\frac{2l}{2l+1},\ \left(j=l-\frac{1}{2}\right) \qquad \text{(VIII-113)}$$

$$g_1+g_2=2 \qquad \text{(VIII-114)}$$

由（110）及（112a），卽得

$$\Delta E=\Delta E_{s0}+\Delta E_B$$

$$=\begin{cases}\dfrac{l}{2}\xi_{nl}+mg_1\mu_B B\\[2ex] -\dfrac{l+1}{2}\xi_{nl}+mg_2\mu_B B_{\circ}\end{cases}\quad (\xi_{nl}\gg\mu_B B) \qquad \text{(VIII-115)}$$

（4） **任意磁場**

如 $\mu_B B$ 與 ξ_{nl} 約相等，則上（2），（3）節的微擾法不適用。我們須覓 $H_{s0}+H_B$ 的本徵值。我們可取 (m_{ll}, m_s)-表象，計算下矩陣

$$\langle m_l, m_s|(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})\xi_{nl}+(l_z+2s_z)\mu_B B|m_l', m_s'\rangle_{\circ}$$

按（63）—（67b）各式，已得 $(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s})$ 部分。按（106a），則已有 (l_z+2s_z) 部分。

$$\|\langle m_l, m_s|H_{s0}+H_B|m_l', m_s'\rangle-\epsilon\delta_{m_lm_l'}\delta_{m_sm_s'}\|=0 \qquad \text{(VIII-116)}$$

方程式（見（64）的例）有兩個線性方程式:

$$\epsilon_1=\left(m-\frac{1}{2}\right)\frac{1}{2}\xi_{nl}+\left(m+\frac{1}{2}\right)\mu_B B,$$

(VIII-117)

$$\epsilon_2=-\left(m+\frac{1}{2}\right)\frac{1}{2}\xi_{nl}+\left(m-\frac{1}{2}\right)\mu_B B$$

及 $2l$ 個二次方程式，如

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}\left(m+\frac{1}{2}\right)\xi+\left(m-\frac{1}{2}\right)\mu_B B-\epsilon & \frac{1}{2}\sqrt{\left(l-m+\frac{1}{2}\right)\left(l+m+\frac{1}{2}\right)}\xi \\ \frac{1}{2}\sqrt{\left(l-m+\frac{1}{2}\right)\left(l+m+\frac{1}{2}\right)}\xi & \frac{1}{2}\left(m-\frac{1}{2}\right)\xi+\left(m+\frac{1}{2}\right)\mu_B B-\epsilon \end{vmatrix}=0$$

(VIII-118)

或

$$\epsilon^2-\left(-\frac{1}{2}\xi_{nl}+2m\mu_B B\right)\epsilon+\left[-\frac{l(l+1)}{4}\xi_{nl}^2-m\xi_{nl}\mu_B B+\left(m^2-\frac{1}{4}\right)(\mu_B B)^2\right]=0, \qquad \text{(VIII-118a)}$$

由此式，得見在 $\frac{\mu_B B}{\xi_{nl}}\ll 1$ 及 $\frac{\xi_{nl}}{\mu_B B}\ll 1$ 兩極限，

$$\left.\begin{matrix}\frac{l}{2}\xi_{nl}+mg_1\mu_B B \\ -\frac{l+1}{2}\xi_{nl}+mg_2\mu_B B\end{matrix}\right\}\xleftarrow{\frac{\mu B}{\xi}\ll 1}\epsilon\xrightarrow{\frac{\xi}{\mu B}\ll 1}(m+m_s)\mu_B B+m_l m_s\xi_n$$

(VIII-119)

此與前（115）及（109）相符。

7. 不相交定理 (non-crossing of energy levels)

一個(n, l)電子，因 $-l \leq m_l \leq l, m_s = \pm\frac{1}{2}$，故共有 $2(2l+1)$ 態。在 $H_{s0}=0$ 而 $H_B \neq 0$ 極限，此 $2(2l+1)$ 態成四個單態及 $2l-1$ 個双重簡併態（見（106a）以下）。

在 $H_B=0$ 而 $H_{s0} \neq 0$ 極限，此 $2(2l+1)$ 態分爲兩個不同的本徵值，一個爲 $2l+2$ 次簡併，一個爲 $2l$ 次簡併，見 (69) 式。

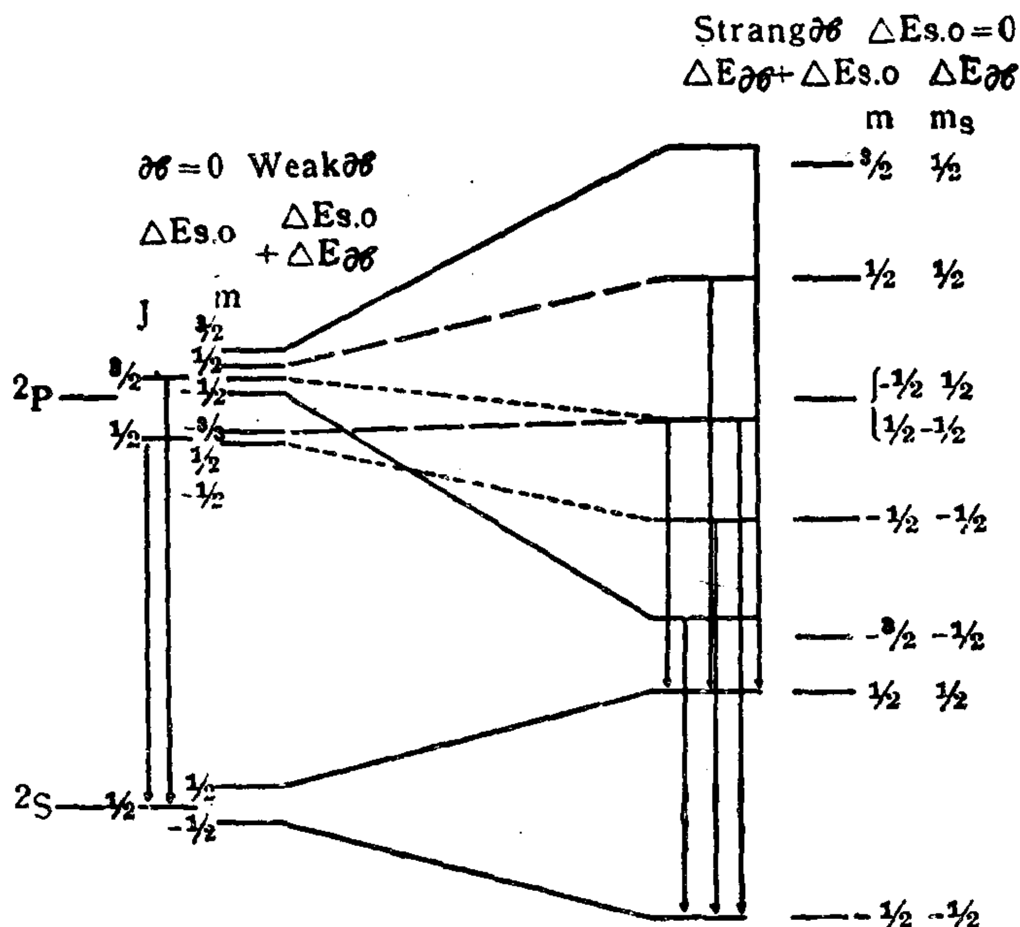
在任意磁場（即是在上述的兩極限間的）情形下，上述的簡併性均消失而成 $2(2l+1)$ 不同的能態。

此情形以 $l=0, 1$ 爲例，見下圖。

（118）或（119）式的兩個根 ϵ_1 與 ϵ_2（同屬於一個m值的)，係 $\frac{\mu_B B}{\xi_{nl}}$ 的函數。此兩個根永不會簡併。換言之，圖中的 $m=\frac{1}{2}$ 的兩個根，接連兩個極限值的兩條線，求無相交的情形。這個結果，稱爲“不相交定理”，這不相交定理，是有一般性的，此處祇是一個特例而已。一般言之，此定理可述之如下:

屬於同一對稱性的兩個態，於改變某些參數時，永無偶然簡併的情形。

例如圖中 $m=\frac{1}{2}$ 的兩條線；又如 $m=-\frac{1}{2}$ 的兩條線。



(VIII-120)

此定理的證明如下:

玆將（118）式的矩陣寫成下式．

$$H=\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{vmatrix},\quad H_{ij}=H_{ij}(\xi),\quad \xi=\text{一參數}$$

(VIII-121)

經變換U成對角矩陣（當ξ參數之値爲ξ_0時）

$$U^{-1}HU=W,\quad W=\begin{vmatrix} W_{11}(\xi_0) & 0 \\ 0 & W_{22}(\xi_0) \end{vmatrix}\qquad \text{(VIII-122)}$$

玆假設當$\xi=\xi_0$時，$W_{11}=W_{22}$，換言之

$$W(\xi_0)=\begin{vmatrix} W(\xi_0) & 0 \\ 0 & W(\xi_0) \end{vmatrix} \qquad \text{(VIII-123)}$$

則經任何的變換 $S^{-1}W(\xi_0)S$，其結果將仍係（123）之 $W(\xi_0)$，永不能變換至（121）式 $H_{12}\neq 0$ 的情形。玆（118）係一非對角矩陣。故任何値的 ξ_0，皆不可能變換（123）成（118）的形式。

另一證明法，是證明：假設在某一點 $\xi=\xi_0$ 時（122）式的 $W_{11}(\xi_0)=W_{22}(\xi_0)$，則在所有 ξ 値時 W_{11} 亦等於 W_{22}，換言之，W_{11}，W_{22} 兩本徵値是永簡併的，此與原來的假設（在兩極限 ξ 値時，$W_{11}\neq W_{22}$）抵觸。此證明將留給讀者。

8. 電子-氫原子的散射——Born 近似法

使原子核爲座標原點，$\boldsymbol{R}$ 爲射入（射出）電子的座標，$\boldsymbol{r}$ 爲原子中的電子的座標*。故此系統的 Schrödinger 方程式爲

$$\left[H_0(\boldsymbol{r})-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2{}_R+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\right]\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=E\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \qquad \text{(VIII-124)}$$

$$H_0(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r{}^2-\frac{e^2}{r},\quad V=-e^2\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\right) \qquad \text{(VIII-125)}$$

本問題是一個三體問題，正確之解甚難本節將以微擾法處理之，

---

* 本節中將不考慮兩個電子之不可辨別性，換言之，忽略 Pauli 原則的影響。在高能電子（大於數百電子伏）的散射情形下，此影響頗小。

視V爲微擾。

$$(H_0-E_n)\Psi_n(\boldsymbol{r})=0, \qquad \text{(VIII-126)}$$

$$(\nabla_R{}^2+k^2)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}=0 \qquad \text{(VIII-127)}$$

(126) 式卽氫原子的 Schrödinger 方程式，詳見第四章第 5 節。

玆設系統的"始"態爲原子在 $\boldsymbol{n}$ 態，電子以動量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 射入，

$$\Psi_n(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \equiv |n>|\boldsymbol{k}> \qquad \text{(VIII-128)}$$

其終態爲原子在 $\boldsymbol{n}'$ 態，電子以動量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}'$ 射出

$$\Psi_{n'}(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}} \qquad \text{(VIII-129)}$$

故此過程係一非彈性 (inelastic) 散射。

按第七章 (VII-60) 式，此散射的 (每秒) 幾率 P 爲

$$P_{n,n'}=\frac{2\pi}{\hbar}\iint|<n,k|V|n',k'>|^2\frac{\mu\hbar k'\Omega}{(2\pi\hbar)^3}\sin\theta d\theta d\varphi \qquad \text{(VIII-130)}$$

Ω 乃電子的歸一化的體積 (卽每體積 Ω 中有一個電子)

$$|\boldsymbol{k}>=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}},\quad |\boldsymbol{k}'>=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}} \qquad \text{(VIII-131)}$$

θ 係散射角，卽 $\boldsymbol{k}'$ 與 $\boldsymbol{k}$ 間的夾角。由能之守恆，可得

$$E_n+\frac{1}{2\mu}(\hbar k)^2=E_{n'}+\frac{1}{2\mu}(\hbar k')^2, \qquad \text{(VIII-132)}$$

使

$$Q^2\equiv k^2+k'^2-2kk'\cos\theta \qquad \text{(VIII-133)}$$

$$e^2 < n, \boldsymbol{k} \left| \frac{1}{R} - \frac{1}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|} \right| n', \boldsymbol{k}' > = -\frac{4\pi e^2}{\Omega Q^2} < n | 1 - e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}} | n' >^*$$

(VIII-134)

(134) 右方的積分，如用球極座標，則甚繁難，然如用拋物線座標則較易。

按第六章附錄甲，氫原子波函數乃

$$\Psi_{nk_1m}(\xi, \eta, \varphi) = N_{n,k_1,k_2,m}\, e^{-\frac{\mu(\xi+\eta)}{2}} (\xi\eta)^{m/2} L^m_{k_1+m}(\mu\xi) L^m_{k_2+m}(\mu\eta) e^{\pm im\varphi}$$

(VIII-135)

$$N_{n,k_1,k_2,m} = \left[\frac{2k_1!\,k_2!\,\mu^3}{n\{(k_1+m)!\,(k_2+m)!\}^3} \right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

(VIII-136)

$$\mu = \frac{1}{na}, \quad a = \text{Bohr 半徑}$$

於 (134) 中的積分，取 Q 爲 z 軸，故

$$e^{iQ\cdot r} = e^{iQz} = e^{iQ(\xi-\eta)/2}$$

故 (134) 之積分，乃成第四章附錄丁 (IVD-25) 式。

以上法計算氫原子對電子之散射，可參看作者一文，The

---

* $$\frac{1}{\Omega}\iiint \frac{1}{R} e^{i(k-k')\cdot R} R^2 dR d\cos\alpha d\varphi = \iint \frac{2\pi}{\Omega R} R^2 dR e^{iQR\cos\alpha} d\cos\alpha$$

$$= \frac{4\pi}{\Omega Q}\int_0^\infty \sin QR dR \quad (\text{見VI-82)-(VI-85)})$$

$$= \frac{4\pi}{\Omega Q^2}$$

$$\frac{1}{\Omega}\iiint \frac{1}{|R-r|} e^{i(k-k')\cdot R} R^2 dR d\cos\alpha d\varphi = \frac{e^{iQ\cdot r}}{\Omega}\iiint \frac{1}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|} e^{iQ\cdot(R-r)} R^2 dR d\cos\alpha\, d\varphi$$

$$= \frac{4\pi}{\Omega Q^2} e^{iQ\cdot r}$$

Collisional Broadening of Hydrogen Lines in the Nebulae, 中央研究院物理研究所 Annual Report (1972)。

用 (128), (129) 式的平面波計算 (130) 式中的 $<n, k|V|n', k'>$, 係一近似法, 稱爲 Born approximation.

習题

1. 電子自旋之電偶矩乃（見（VIII-40)，(VIII-32）式）

$$\boldsymbol{\mu}_s = g\mu_B \boldsymbol{s} = \frac{1}{2} g\mu_B \boldsymbol{\sigma}, \quad = \mu_B \boldsymbol{\sigma}$$

$\boldsymbol{\sigma}$ 係 Pauli 算符 $\boldsymbol{\sigma}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$。(VIII-28)。在磁場 B，一個電子的 Hamiltonian $H = -(\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{B})$。故 Schrödinger 方程式爲

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \chi}{\partial t} = -(\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{B})\chi \tag{1}$$

使 χ 爲 σ_z 的自旋函數，

$$\chi = a(t)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + b(t)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

$$\omega_L = -\frac{eB}{2mc}$$

則（1）式可寫爲

$$\frac{da}{dt} = -i\omega_L a, \quad \frac{db}{dt} = i\omega_L b$$

其解爲

$$a(t) = a_0 e^{-i\omega_L t}, \quad b(t) = b_0 e^{i\omega_L t}$$

χ 之歸一條件可以下式滿足之

$$a_0 = e^{i\delta}\cos\frac{\Theta}{2}, \quad b_0 = e^{i\delta}\sin\frac{\Theta}{2}$$

證明

$$(\chi, \sigma_z \chi) = \cos\theta$$

$$(\chi, \sigma_x \chi) = \sin\theta \ \cos(2\omega_L t - \gamma + \delta)$$

$$(\chi, \sigma_y \chi) = \sin\theta \sin(2\omega_L t - \gamma + \delta)$$

證明

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = exp\left(\frac{i}{\hbar}Ht\right)\boldsymbol{\sigma}\ exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)$$

及

$$\frac{d\boldsymbol{\sigma}}{dt} = \frac{i}{\hbar}(H\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}H)$$

又證明

$$\frac{d\boldsymbol{\sigma}}{dt} = 2\boldsymbol{\omega}_L \times \boldsymbol{\sigma}, \quad \boldsymbol{\omega}_L = -\frac{e}{2mc}\boldsymbol{B}$$

或

$$\frac{d\boldsymbol{s}}{dt} = \boldsymbol{\mu}_s \times \boldsymbol{B}$$

2. 在以量子力學計算 Sommerfeld 相對論修正項時，如用微擾法計算（VIII-17）

$$-\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{p^2}{2m}\right)^2 = \frac{1}{2mc^2}(E^0 - V)^2$$

的第一階，證明結果即係第（VIII-26）式中的修正項。

3. 一個原子中的電子運動有磁偶矩

$$M = \frac{1}{2c}\sum_i e_i[\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{v}_i]$$

由於 Larmor 旋進，在磁場 B（沿z-軸）中，

$$\boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{u}_i + [\boldsymbol{\omega}_L \times \boldsymbol{r}_i]$$

證明在量子力量，如原子的電子分布有球形對稱性，則M的沿B場分量

$$M_z = M_z^0 - \frac{e^2 B}{6mc^2}\sum_i (\Psi, r_i^2 \Psi)。$$

第九章

二電子的原子

1. 多電子系統的對稱性

(1) 設一個系統中有N個相同的粒子(如原子或分子中的電子)。所謂“相同” (identical) 者，乃如將其中的任何兩個互換，皆不引致任何觀察可得到的效應是也。此“相同”性並非一無關重要的性質，而在量子力學中是需要一個基本假定（或原則）來處理的。以電子言，我們將見這新假定，適是 Pauli 的“排斥原則”（見本書第二册量子論與原子結構，乙部第五章)。

玆取一個有N個電子的系統。爲簡單方便計，使 $\boldsymbol{r}_1$ 代表第一個電子的座標（空間及自旋皆在內)。按量子力學的基本假定之一，其 Schrödinger 方程式爲

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}+H\right)\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\cdots\cdots\boldsymbol{r}_N,t)=0 \qquad \text{(IX-1)}$$

$$H=H(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\cdots\boldsymbol{r}_N)。$$

任何物理量 Q (H係一物理量)，對相同電子的互換，是應不變的，即

$$Q(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_3,\cdots\cdots\boldsymbol{r}_N)=Q(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_3,\cdots\cdots\boldsymbol{r}_N), \qquad \text{(IX-2)}$$

餘類推。按第五章基本假定之一，

$$|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t)|^2 d\boldsymbol{r}\cdots\cdots d\boldsymbol{r}_N$$

係機率，故在相同電子互換下，應不變其值，

$$|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t)|^2 = |\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t)|^2 \tag{IX-3}$$

故

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t) = \pm\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t) \tag{IX-4}$$

此關係亦可以下式表之：設 P_{12} 爲一算符，粒子 1，2 互換，即

$$P_{12}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t) = \Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_3, \cdots\cdots \boldsymbol{r}_N, t) \tag{IX-5}$$

第（4）式乃謂

$$P_{12}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t) = \pm\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots\cdots, \boldsymbol{r}_N, t) \tag{IX-6}$$

或謂 P_{12} 算符的本徵值係 $+1$ 及 -1。屬於 $+1$ 的 Ψ，稱爲對稱 (symmetric)，屬于 -1 的 Ψ，稱爲反對稱 (antisymmetric)。二者皆滿足（3）的條件。問題是：自然界中，是否此兩種對稱性皆可能？

以電子言，由所有的經驗（原子的週期表爲最早知的一特性），我們知 Ψ 務必爲反對稱性的，即

$$P_{12}\Psi_a = -\Psi_a \quad (P_{ij}\ \text{亦同此}) \tag{IX-7}$$

目前知凡自旋角動量爲 $\frac{1}{2}\hbar$，$\frac{3}{2}\hbar$，$\frac{5}{2}\hbar$ 等的粒子，皆有 Ψ_a，凡自

旋角動量爲 0，$\hbar$，$2\hbar$，……的粒子，皆有對稱的 Ψ_s，即

$$P_{12}\Psi_s=\Psi_s, \quad (P_{ij} \text{ 亦同此}) \tag{IX-8}$$

我們將視這些定律爲經驗的定律。

關於 Ψ 的對稱性，我們很易證明下定理:

（甲）任何物理量Q，其不同互換對稱性兩態間的矩陣元素皆等於零，即

$$\int \Psi_s^* Q \Psi_a dr_1 \cdots\cdots dr_N = 0 \tag{IX-9}$$

此定理的證甚簡單。玆將第（9）式積分內的 r，r_2 互換，因此僅係作積分時變數名稱的改變，積分之值不變。惟按（1），(7)，（8）式，則積分應變其正負號。故得（9）式。

（乙）如在某時 t_0，Ψ 的互換對稱性爲 Ψ_a（或 Ψ_s），則 Ψ 的對稱性將永爲 Ψ_a（或 Ψ_s）不變。

此定理，由（1），（2）即可證之。

總結上二定理，得見如一個系統的 Ψ，有兩種對稱性之存在，此不同對稱性的態之間，是各獨立無關的。惟經驗的結果，凡一個物理系統，自然界衹容許 Ψ_s 或 Ψ_a，視粒子的自旋角動量而定，如（7），(8)。

（2）　空間與自旋的個別對稱性

爲淸楚明確見，假設電子自旋的作用（如第八章（VIII-42）式的）甚小，我們略去不計，則 Hamiltonian H與自旋（的座標）無關。下文將以 r 表三維空間座標，σ 表自旋座標，則

$$H=H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots\cdots \boldsymbol{r}_N) \tag{IX-10}$$

Schrödinger 方程式先引入穩定態（stationary state）

$$\Psi(r, \sigma, t)=\Psi_n(r, \sigma)exp(-iE_nt/h)^* \qquad \text{(IX-11)}$$

得

$$(H-E_n)\Psi_n(r, \sigma)=0, \qquad \text{(IX-12)}$$

再以變數分離法解 (12), 使

$$\Psi_n(r, \sigma)=\Psi_n(r_1, \cdots\cdots, r_N)\chi_n(\sigma_1, \cdots\cdots, \sigma_N) \qquad \text{(IX-13)}$$

得

$$(H-E_n)\Psi_n(r_1, \cdots\cdots, r_N)=0 \qquad \text{(IX-14)}$$

按 (7), 我們祇要求 (13) 的 $\Psi_n(r, \sigma)$ 有反對稱性。惟滿足此條件, 有二可能情形, 卽

$$\Psi=\Psi_s(r), \quad \chi=\chi_a(\sigma), \qquad \text{(IX-15)}$$

或

$$\Psi=\Psi_a(r), \quad \chi=\chi_s(\sigma) \qquad \text{(IX-16)}$$

按上節 (1) 之甲, 乙兩定理, 此二類態

$$\Psi_s(r_1, \cdots, r_N)\chi_a(\sigma_1, \cdots, \sigma_N)$$

$$\Psi_a(r_1, \cdots, r_N)\chi_s(\sigma_1, \cdots\cdots, \sigma_N) \qquad \text{(IX-17)}$$

是各自獨立無關的。〔惟此祇當H與自旋無關, 如 (10) 式, 或有下形式

$$H(r_1, r_2, \cdots\cdots, r_N)+H_1(\sigma_1, \cdots\cdots, \sigma_N) \qquad \text{(IX-18)}$$

使變數可分離成 (13) 式時如是。如自旋不滿足 (18) 式情形, 但其作甚小 (如第八章的H_{s0}, (VIII-42) 式), 則第 (17) 式的分類祇是一接近情形, 嚴格言不是正確的。關於這些情形,

---

* r 乃表 $r_1, r_2, \cdots\cdots, r_N$; σ 乃表 $\sigma_1. \cdots\cdots. \sigma_N$

我們將在原子問題一再遇之。見下文。〕

N個電子的系統，將於下一章述之。本章將詳述二電子的原子，如 He, Li^+, Be^{++} 等，俾若干觀念可藉較簡單的系統闡明之。

2. 二電子的原子——對稱性

這是指氦 He，一次游離 Li^+，二次游離 Be^{++} 等原子序數 Z 較小的原子系統。我們於初步近似法中，假設H可視作（18）式的形式，或全略去自旋的作用，在次步接近計算時，再以微擾法處理自旋。此法於 Z 甚大的系統則不適用，蓋"自旋與軌道"的交互作用，略與 Z^4 成正比也（見第八章（VIII-46a)，或（VIII-71）式)。

如假設如（18),

$$H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2)=H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)+H_1(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2) \tag{IX-19}$$

則（13）式成

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2) \tag{IX-20}$$

如更進而假設 $H_1(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2)=H_1(\boldsymbol{\sigma}_1)+H_1(\boldsymbol{\sigma}_2)$，或 $H_1(\sigma_1, \sigma_2)$ 接近於零，則（20）式可寫爲下式

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi_{m_s}(\boldsymbol{\sigma}_1)\chi_{m_s'}(\boldsymbol{\sigma}_2) \tag{IX-21}$$

此 $\chi_{m_s}(\sigma)$乃第七章（VII-36）式的各式:

$$\chi_{m_s}(\sigma): \qquad \chi_{\frac{1}{2}} \equiv \alpha \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} \equiv \beta \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{IX-22}$$

第（17）式的對稱及反對稱自旋函數乃可寫成

$$\chi^s(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} \alpha_1 \ \alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \\ \beta_1 \ \beta_2 \end{cases} \tag{IX-23}$$

$$\chi^A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \tag{IX-24}$$

此四個自旋函數，乃二電子自旋角動量 z 分量之本徵函數。由第八章（VIII-37）式，得見

$$(S_z(1) + S_z(2)) \begin{cases} \alpha_1 \ \alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \\ \beta_1 \ \beta_2 \end{cases}$$

$$= \left.\begin{matrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{matrix}\right\} \times \begin{cases} \alpha_1 \ \alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \\ \beta_1 \ \beta_2 \end{cases} \tag{IX-25}$$

$$(S_z(1) + S_z(2)) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) = 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \tag{IX-26}$$

換言之，（23）及（24）各函數乃 $S_z(1) + S_z(2)$ 的本徵值

$$M_s \equiv m_{s_1} + m_{s_2} = 1,\ 0,\ -1;\ 0 \tag{IX-27}$$

之本徵函數。我們引用下符號 $\chi^s_{M_s}$, $\chi^a_{M_s}$

$$\chi^s_1=\alpha_1\alpha_2;\quad \chi^s_0=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2+\alpha_2\beta_1),\quad \chi^s_{-1}=\beta_1\beta_2$$

(IX-28)

$$\chi^a_0=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1)$$

故（20）式可寫為

$$\Psi^a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi^s_{M_s},\quad M_s=1,0,-1 \qquad \text{(IX-29a)}$$

$$\Psi^s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi^a_{M_s},\quad M_s=0 \qquad \text{(IX-29b)}$$

$$P_{12}\Psi^a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=-\Psi^a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2),\quad P_{12}\Psi^s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\Psi^s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

(IX-30)

（29a）之 M_s 有1, 0, －1三值，如自旋的作用等於零，則此三態的能相等，三態成一簡併態，其統計權重為3。故

$$\Psi^a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi^s_{M_s}\ \text{係一三重態 (triplet)} \qquad \text{(IX-30a)}$$

同故

$$\Psi^s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\ \chi^a_0\ \text{成一單態 (singlet)} \qquad \text{(IX-30b)}$$

在 $H_1(\sigma_1,\sigma_2)=0$ 情形下，按上節1（1）定理甲，乙，任何物理量Q，其三重態與單態間之矩陣元素等於零，且三重態（或單態）將永為三重態（或單態）不變。

如 $H_1(\sigma_1,\sigma_2)$ 甚小而不等於零，則上述定理祇有近似性的適用。

茲設

$$H_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1{}^2-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2{}^2-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}$$

(IX-31)

$r_{12}=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$,

$$L_z=l_z(1)+l_z(2),\quad S_z=s_z(1)+s_z(2)$$

$$J_z=L_z+S_z \tag{IX-32}$$

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2,\quad \boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2$$

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$$

用同第八章第（VIII-51）至（VIII-61）各式間的考慮，可證明 L_z, S_z, J_z, $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$, $\boldsymbol{J}^2$ 彼此皆對易（即係可覓一表象，使他們同時成對角矩陣），且皆各與（31）式的H對易。換言之，如 L_z, S_z, J_z, $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$, $\boldsymbol{J}^2$ 之本徵值爲

$$M_L,\ M_S,\ M,\ L(L+1),\ S(S+1),\ J(J+1), \tag{IX-33}$$

則 H_0 對這些量子數皆係對角的。H_0 的本徵值和本徵態有下述的簡併性：

(i) 因 H_0 無特殊的空間方向，故 H_0 對 M_L, M_S, M 量子數係簡併的（與 M_L, M_S, M 無關）。

(ii) 因 H_0，（31）式，與自旋無關，故H之本徵值與$\boldsymbol{L}$及$\boldsymbol{S}$如何合成一$\boldsymbol{J}$無關。故 H_0 對量子數 J 係簡併的（與 J 無關）。

(iii) 雖H不含自旋S，但我們萬勿下一結論，謂H的本徵值與S無關。電子的自旋作用 (interaction) 雖是零，他却由於對稱性，大大的影響原子的態能。此點極爲重要，宜申述之。

設 $\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 爲（31）式的H的 Schrödinger 方程式之一解

$$(H_0-E)\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=0 \qquad \text{(IX-34)}$$

(29) 式的 Ψ^a, Ψ^s 可以下式表之

$$\Psi^s=\frac{1}{\sqrt{2(1+\Delta)}}(\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)+\phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)) \qquad \text{(IX-35)}$$

$$\Psi^a \quad \frac{1}{\sqrt{2(1-\Delta)}}(\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)-\phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1))$$

$$\Delta=\int\phi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

故

$$\int\Psi^{*s}H_0\Psi^s d\tau-\int\Psi^{*a}H\Psi^a d\tau$$

$$=-\frac{\Delta}{1-\Delta^2}\Big[\int\phi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)H_0\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)d\tau$$

$$+\int\phi^*(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)H_0\phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)d\tau\Big]$$

$$+\frac{1}{1-\Delta^2}\Big[\int\phi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)H_0\phi(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)d\tau$$

$$+\int\phi^*(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)H_0\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)d\tau\Big]=0。 \qquad \text{(IX-36)}$$

下節將作 $\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 的近似式，簡化 (36) 的結果。

(34) 之 Schrödinger 方程式係

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1{}^2+\nabla_2{}^2)-Ze^2\Big(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\Big)+\frac{e^2}{r_{12}}\Big]\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E\Phi \qquad \text{(IX-34a)}$$

偏微分方程式。我們尚未知得正確 (exact) 解的方法。下數節將述數個近似法，從實際觀點，我們可獲甚準的本徵值（至10^8分之 1），但無正確的本徵函數。玆略申述之。

欲求 (34a) 方程式之解 $\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$，我們可視 Ψ 中之 $\boldsymbol{r}_2$ 爲參數，Ψ 爲 $\boldsymbol{r}_1$ 的函數而將其按下方程式的全集本徵函數

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1{}^2-\frac{Ze^2}{r_1}-E_n\right)\phi_n(\boldsymbol{r}_1)=0 \qquad \text{(IX-37)}$$

展開。此式正是氫原子的方程式，$\phi_n(\boldsymbol{r}_1)$乃見 (IV-97a)，(IVD-19))

$$\phi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}\sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)$$

$$\times\left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\left(\frac{2Z}{na}\right)^3\right]^{1/2}e^{-\rho/2}\rho^l L_{n+l}^{l+1}(\rho)$$

$$\text{(IX-37a)}$$

或

$$\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})=\Phi_{ml}(\varphi)\Theta_{l.m_l}(\theta)R_{n.l}(r), \qquad \rho=\frac{2Z}{na}\boldsymbol{r}$$

$$\text{(IX-37b)}$$

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{n,l,m_l}F_{n,lm_l}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_1)。 \qquad \text{(IX-38)}$$

$F_{n,l,m_l}(\boldsymbol{r}_2)$ 係 $\boldsymbol{r}_2$ 的函數，故亦可以 $\phi_{n'l'ml'}(\boldsymbol{r}_2)$ 展開。(38) 乃成

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{\substack{n'l'm_l'\\n,l,m_l}}C_{n'l'm_l}^{nlm_l}\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{n,l'ml_l}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$\text{(IX-39)}$$

(38) 及 (39) 的和$\sum$，包括連續譜的積分。(39) 式不具 (35) 的對稱性，但我們可取下式

$$\Psi^s(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{\substack{n'l'm_l'\\nlm_l}}C_{l'm_l'}^{nlm_ln'}\{\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{n'l'm_l'}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$+\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r})\phi_{n'l'ml}(\boldsymbol{r}_1)\} \qquad \text{(IX-40)}$$

$$\Psi^a(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{\substack{nlm_l\\n'l'm_l'}}C_{n'l'm_l'}^{nlm_l}\begin{vmatrix}\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_1) & \phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_2)\\ \phi_{n'l'm_l'}(\boldsymbol{r}_1) & \phi_{n'l'm_l'}(\boldsymbol{r}_2)\end{vmatrix} \qquad \text{(IX-41)}$$

在原則上，計算單態的能，按基本假定（XIII-27），

$$<H>=\int(\Psi^s(r_1,r_2)\chi^a)^*H(\Psi^s\chi^a)d\tau_1 d\tau_2$$

$$=\int\Psi^{*s}H\Psi^s dr_1 dr_2$$

$=C^{nlm_l}_{n'l'm_l'}$ 的二次方函數，

再由變分法

$$\delta<H>=0,\ \text{變數爲各}\ C^{nlm_l}_{n'l'm_l'},\qquad \text{(IX-42)}$$

求最低値，實際上，解此無限數變的（42）式，是極難的。故覓些有效的近似解法，是必要的。

3. 微擾法；Ritz 變分法；Hartree-Fock 法；Hylleraas 法

(1) 微擾法

如視（34a）式中的$\dfrac{e^2}{r_{12}}$爲一微擾，則零階近似係

$$\sum_{i=1}^{2}\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{r_i}\right)\Phi_E^0=E^0\Phi_E^0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\qquad \text{(IX-43)}$$

$$\Phi^0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{n'l'm_l}(\boldsymbol{r}_2)\pm\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{n'l'm_l}(\boldsymbol{r}_1)]\qquad \text{(IX-44)}$$

$\phi_{nlm'}(r)$乃（37b）及（37a）式者。

$$E^0{}_m = E^0 + E^0_{n'}$$

$$= -\frac{Z^2Rhc}{n^2} - \frac{Z^2Rhc}{n'^2} \qquad \text{(IX-45)}$$

E^0_n 乃氫原子在 n 態之能。$E^0_{n'}$ 乃 n' 態之能。第一次微擾能乃

$$E^{(1)} = \int\int \Phi^{*0} \frac{e^2}{r_{12}} \Phi^0 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \qquad \text{(IX-46)}$$

(44) 式的±號，相當於$\begin{pmatrix}\text{單態}\\ \text{三重態}\end{pmatrix}$。玆以$\begin{pmatrix}{}^1E^{(1)}\\ {}^3E^{(1)}\end{pmatrix}$表之。

以 (44代入 (46)，卽得

$$\left.\begin{matrix}{}^1E^{(1)}\\ {}^3E^{(1)}\end{matrix}\right\} = e^2\int \phi^*_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi^*_{n'l'm_l}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{'*nlm_l}(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$\pm e^2\int \phi^*_{n'l'm_l'}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{n'l'm_l'}(\boldsymbol{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi^*_{n'l'm_l'}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

(IX-47)

右方首項乃一個電子在(n, l, m_l)態與其他電子在(n', l', m_l') 態的交互作用能。次項則無古典物理的解釋，蓋每一個電子皆不在一個態，而同在(n, l, m_l)及(n', l', m_l')態。首項稱爲 Coulomb 能，次項則稱爲交換能 (exchange energy)。

(47) 積分內的$\frac{1}{r_{12}}$，可先按 Legendre 係數展開。如 $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$ 兩矢間的夾角爲 α，則*

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\frac{r^<}{r_>}\right)^k \frac{1}{r_>} P_k(\cos\alpha)$$

如 $\boldsymbol{r}_1(r_1, \theta_1, \varphi_1)$，$\boldsymbol{r}_2(r_2, \theta_2, \varphi_2)$爲球極座標，則

---

* 可參閱本書第三册電磁學第二章第78頁，及第99頁。

$$\frac{1}{r_{12}}=\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{m=-k}^{k}\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_k^m(\cos\theta_1)P_k^m(\cos\theta_2)e^{im(\varphi_1-\varphi_2)} \tag{IX-48}$$

$r_<$ 表 r_1,r_2 二者的小者，$r_>$ 則爲其大者，

以 (37b)，(48) 代入 (47) 的首項得

$$\begin{aligned}<n,n'\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n,n'>&=e^2\delta_{m,0}\sum_{k=0}^{\infty}\int[\Theta_{lm_l}(x_1)]^2P_k(x_1)dx_1\\&\times\int[\Theta_{l'm_l'}(x_2)]^2P_k(x_2)dx_2\\&\times\int\int[R_{nl}(r_1)]^2\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}[R_{n'l'}(r_2)]^2r_1^2dr_1r_2^2dr_2\end{aligned} \tag{IX-49}$$

左方式中之 n，表 n,l,m_l；n' 表 n',l',m_l'。下文同此，

$$x_1\equiv\cos\theta_1,\qquad x_2\equiv\cos\theta_2$$

(47) 式的次項，由 φ_1，φ_2 的積分，知 m 務需爲 m_l-m_l'，用 (37b,a) 的 P_k^m 的歸一式 $\Theta_{k,m}$，即得

$$\begin{aligned}&<n,n'\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n',n>\\&=e^2\sum_{k=0}^{\infty}\frac{2}{2k+1}\int_{-1}\Theta_{lm_l}(x_1)\Theta_{l'm_l'}(x_1)\Theta_{k,m_l-m_l'}(x_1)dx_1,\\&\times\int\Theta_{lm_l}(x_2)\Theta_{l'm_l'}(x_2)\Theta_{k,m_l-m_l}(x_2)dx_2\\&\times\int\int R_{nl}(r_1)R_{n'l'}(r_1)\times\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}R_{nl}(r_2)R_{n'l'}(r_2)r_1^2dr_1r_2^2dr_2\end{aligned} \tag{IX-50}$$

(49)，(50) 式中有積分如

$$\sqrt{\frac{2}{2k+1}}\int_0^{\pi}\Theta_{k,m_l-m_l'}\Theta_{l,m_l}\Theta_{l',m_l'}\sin\theta\,d\theta\equiv c^k(l,m_l;l',m_l')。 \tag{IX-51}$$

使

$$F^{(k)}(nl;n'l')=e^2\int\int[R_{nl}(r_1)]^2\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}[R_{n'l'}(r_2)]^2r_1^2dr_1r_2^2dr_2 \tag{IX-52}$$

$$G^{(k)}(nl;n'l')=e^2\int\int R_{nl}(r_1)R_{n'l'}(r_1)\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}R_{nl}(r_2)R_{n'l'}(r_2)\times r_1^2dr_1r_2^2dr_2 \tag{IX-53}$$

更引入符號

$$a^k(lm_l;l'm_l')=c^k(lm_l;lm_l)c^k(l'm_l';l'm_l') \tag{IX-54}$$

$$b^k(lm_l;l'm_l')=|c^k(lm_l;l'm_l')|^2 \tag{IX-55}$$

用這些符號，(49) 及 (50) 乃成下式

$$<n,n'\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n,n'>=\sum_{k=0}^{\infty}a^k(lm_l;l'm_l')F^{(k)}(nl;n'l'), \tag{IX-56}$$

$$<n,n'\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n',n>=\sum_{k=0}^{\infty}b^k(lm_l;l'm_l')G^{(k)}(nl;n'l')。 \tag{IX-57}$$

以 (56)，(57)代入 (47)，再用 (45)，即得單態及三重態的能

$$\left.\begin{matrix}{}^1E\\{}^3E\end{matrix}\right\}=E_n^0+E_{n'}^0+<n,n'\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n,n'>\pm<n,n'\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n',n> \tag{IX-58}$$

欲計算上式後二項，我們需計算 (51) 式之 $c^k(lm_l;l'm')$ 及 (52)，(53) 之 $F^{(k)}$，$G^{(k)}$ 積分。

$c^k(lm;lm')$，$a^k(lm;l'm')$，$b^k(l,m;l'm')$ 之計算，將於本章附錄述之。

$F^{(k)}$，$G^{(k)}$積分計算的方法如下

$$F^{(k)}(nl;n'l')=e^2\int_0^\infty r_1dr_1[R_{nl}(r_1)]^2\left\{\frac{1}{r_1^{k+1}}\int_0^{r_1} r_2^{k+2}[R_{n'l'}(r_2)]^2dr_2\right.$$

$$\left.+r_1^k\int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2^{k-1}}[R_{n'l'}(r_2)]^2dr_2\right\} \qquad \text{(IX-59)}$$

$$G^{(k)}(nl;n'l')=e^2\int_0^\infty r_1^2dr_1R_{nl}(r_1)R_{n'l'}(r_1)$$

$$\times\left\{\frac{1}{r_1^{k+1}}\int_0^{r_1} r_2^{k+2}R_{nl}(r_2)R_{n'l'}(r_2)dr_2\right.$$

$$\left.+r_1^k\int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2^{k-1}}R_{nl}(r_2)R_{n'l'}(r_2)dr_2\right\} \qquad \text{(IX-60)}$$

$$=2e^2\int_0^\infty dr_1r_1^{k+2}R_{nl}(r_1)R_{n'l'}(r_1)\int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2^{k-1}}R_{nl}(r_2)R_{n'l'}(r_2)dr_2$$

(IX-60a)

如用第四章附錄丁 (IXD-19) 或 (IVD-21) 式之 R_{nl}，這些積分，稱爲 Slater 積分，皆可計算的。

玆以$(1s)^2\ {}^1S$ 態爲例

$(1s)^2\ {}^1S$ 態之能

$$\phi_{1s}(r)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{4\left(\frac{Z}{a}\right)^3}exp\left(-\frac{Zr}{a}\right),\quad a=\frac{\hbar^2}{me^2}$$

(IX-61)

$(1s)^2\,{}^1S$ 態的函數為單態，

$$\Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2)=\phi_{1s}(r_1)\phi_{1s}(r_2)\chi_0^a \qquad \text{(IX-62)}$$

故

$$E=2E_{1s}^0+E^{(1)}$$

$$=2\left(-\frac{Z^2Rh_c}{1}\right)+<1s\left|\frac{e^2}{r_{1s}}\right|1s>$$

由 (54) 及 (51) 式，得見祇當 $k=0$ 時 $a^{(k)}(0,0;0,0)\neq 0$。由 (56) 及 (59) 式，得$(a^{(0)}=1)$

$$F^{(0)}(1,0;1,0)$$

$$=4^2\left(\frac{Z}{a}\right)^6 e^2\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\rho_1}\left\{\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} e^{-2\rho_2}r_2^2 dr_2+\int_{r_1}^\infty e^{-2\rho_2}r_2 dr_2\right\}$$

$$\rho\equiv\frac{Zr}{a}$$

$$E^{(1)}=16e^2\left(\frac{Z}{n}\right)2\cdot\frac{5}{16^2}=\frac{5Ze^2}{8a}$$

$$E=-\frac{Ze^2}{a}\left(Z-\frac{5}{8}\right) \qquad \text{(IX-63)}$$

由此值，可以得電離化能E_i (ionization potential)，卽使原子由 $(1s)^2\,{}^1S$ 態電離成 $1s\ {}^2S$ 離子態

$$E_i=E(1s)-E((1s)^2) \qquad \text{(IX-64a)}$$

$$=-\frac{Z^2e^2}{2a}-\left\{-\frac{Ze^2}{a}\left(Z-\frac{5}{8}\right)\right\}=\frac{Ze^2}{2a}\left(Z-\frac{5}{4}\right)$$

(IX-64)

下表比較按 (63)，(64) 計算的結果與實驗（光譜分析）結果。

Z	$E(1s^2)$		E_i		
	(63) 式	實驗	(64) 式	實驗	百分差 (%)
1 (H^-)	−0.75	−1.055	−0.25	+0.055	550
2 (He)	−5.50	−5.810	1.50	1.810	17
3 (Li^+)	−14.25	−14.560	5.25	5.560	5.6
4 (Be^{++})	−27.00	−27.307	11.00	11.307	2.7

(IX-65)

表中能的單位係$\frac{e^2}{2a}=Rhc$，所謂"原子單位"，

卽氫原子的游能化能13.53電子伏 (e.v.)。

由上表得見此微擾法的結果，於Z值增大時漸好，而於$Z=1$時（氫的負離子），劣不可用。此結果的原因甚淺明。電子與原子核的作用爲$-\frac{Ze^2}{r}$；視爲微擾的兩個電子間的作用$\frac{e^2}{r_{12}}$，在Z值小如1時，實不能視爲"微"擾也。

(2) Ritz 變分法

Schrödinger 方程式（一個多電子系統爲例）

$$\left\{\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)+V-E\right\}\Psi=0 \qquad \text{(IX-66)}$$

乃下述變分問題的 Euler 微分方程式：*

$$\delta\int\left\{-\sum_i\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_i\Psi)^2+V\Psi^2\right\}d\tau=0 \qquad \text{(IX-67)}$$

* 或　$\delta\int\Psi^*\left\{-\sum_i\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V\right\}\Psi\,d\tau=0$　(IX-68)

乃附加條件

$$\delta\int\Psi^*\Psi d\tau=0 \tag{IX-67a}$$

故得

$$\delta\int\left\{\sum_i\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_i\Psi)^2+(V-E)\Psi^2\right\}d\tau=0 \tag{IX-67b}$$

所謂 Ritz 的變分法乃係解（67)(或（68)）變分方程式的一近似法，將Ψ代以一已知其分析形式而含有未定的若干參數的函數。設Ψ有參數α，β，……，則計算（68）的積分值

$$\int\Psi^*H\Psi d\tau=E(\alpha,\beta,\cdots\cdots) \tag{IX-69}$$

此等α，β，……乃由（68）式定之

$$\frac{\partial E}{\partial\alpha}=0,\quad\frac{\partial E}{\partial\beta}=0,\quad\cdots\cdots \tag{IX-70}$$

此法的近似結果的準確度，自視所假設的 Ψ 函數的形式而定。*

最簡單的應用，乃在氦原子（原子核電荷 Ze）問題，取（62)，(61）函數的分析形式，而代Z以參數，

$$\phi_{1s}(r)=\left(\frac{\alpha}{a}\right)^{3/2}exp\left(-\frac{\alpha r}{a}\right) \tag{IX-71}$$

以同上節的計算法，即得

$$E=2(\alpha^2-2Z\alpha)\frac{e^2}{2a}+\frac{5\alpha e^2}{8a} \tag{IX-72}$$

---

* 關於 Ritz 法之準確度，可參看下二文：
Weinstein, Proc. Nat. Acad 20, 529 (1934);
J. K. L .Macdonald, Phys Rev. 43 830 (1933)

由（70），即得

$$\alpha = Z - \frac{5}{16} \tag{IX-73}$$

故

$$E = -\frac{e^2}{a}\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \tag{IX-74}$$

由此可計算下表各值（參閱（65）表）

Z	E（74）式	E_t	與實驗%差
1（H^-）	−0.945	−0.055	200
2（He）	−5.695	1.695	6.3
3（Li^+）	−14.445	5.445	2.0
4（Bc^{++}）	−27.195	11.195	1.0

（IX-75）

（73）式 $\alpha = Z - \frac{5}{16}$ 的意義，係謂由於兩個電子間的互斥，這作用係使每一個電子和原子核 Ze 的吸引形同減小，換言之，使 Z 減小 $\frac{5}{16}$。此效應稱爲"屏障"效應（screening）。變分法的結果（73），（74），和微擾法的結果（63），（64）的不同處，是前者將 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 的作用的一部分，移作一個電子對其他一電子的屏障作用。

由（75）表與（65）表的比較，得見這極簡單的變分法，亦勝於微擾法。

(3) Hartree-Fock 法

(67) 或 (68) 的變分法，係極廣義，一般性的原理。上節 (2) 的 Ritz 法，係一近似法。玆我們仍取 (62) 式的假設 (換言之，$\Psi(r_1, r_2)$ 可視爲單個電子函數的乘積)，但不再假設 $\phi_n(r)$的分析函數形式 (如 (71) 式然)。我們應獲較 Ritz 法爲佳的結果。

玆取滿足對稱性原則之單態 ${}^1\Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2)$ a 與 d 三重態 ${}^3\Psi$ 如下式

$$\left.\begin{matrix} {}^1\Psi \\ {}^3\Psi \end{matrix}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \pm \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)\}\left\{\begin{matrix} \chi^a \\ \chi^s \end{matrix}\right. \tag{IX-76}$$

以此代入 (68) 式，作獨立的變分 $\delta\phi_a$ 及 $\delta\phi_b$，即得

$$\begin{aligned} &[H_0(1) + E_{bb} + G_{bb}(\boldsymbol{r}_1) - E]\phi_a(\boldsymbol{r}_1) \\ &\qquad = \mp[E_{ba} + G_{ba}(\boldsymbol{r}_1)]\phi_b(\boldsymbol{r}_1), \\ &[H_0(2) + E_{aa} + G_{aa}(\boldsymbol{r}_2) - E]\phi_b(\boldsymbol{r}_2) \\ &\qquad = \mp[E_{ab} + G_{ab}(\boldsymbol{r}_2)]\phi_a(\boldsymbol{r}_2) \end{aligned} \tag{IX-77}$$

$$\begin{aligned} E_{aa} &= \int \phi_a^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right]\phi_a d\boldsymbol{r} \\ E_{ba} &= \int \phi_b^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right]\phi_a d\boldsymbol{r} \\ G_{bb}(\boldsymbol{r}_1) &= \int \frac{e^2}{r_{12}}\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_b(\boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_2, \\ G_{ba}(\boldsymbol{r}_1) &= \int \frac{e^2}{r_{12}}\phi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_a(\boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_2, \quad \text{餘類推} \end{aligned} \tag{IX-78}$$

$$H_0(1)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{Ze^2}{r_1},$$

(77) 式各項的意義略如下: $G_{bb}(r_1)$ 乃電子 2 (態 ϕ_b) 對電子 1 的位場。$E-E_{bb}$ 乃電子 1 的本徵值約值。右方 $G_{ba}(r_1)$乃"交換"位場，乃由"交換"而來的。餘類推。

如 ϕ_a, ϕ_b 滿足第 (37) 式，則

$$E_{aa}=E_a,\ E_{bb}=E_b,\ E_{ba}=E_{ab}=0 \qquad \text{(IX-79)}$$

(77) 兩式分別乘以 $\phi_a^*(r_1)$, $\phi_b^*(r_2)$並積分之，則得 (IX-58) 式。

上述理論，稱為 Hartree-Fock 理論。Hartree 於1928年由簡單的考慮*及

$$\Psi(r_1, r_2), \qquad \text{(IX-80)}$$

獲得 (77) 而無右方"交換"項的方程式。(76) 式之交換項，及用變分原理，則係 Fock 及 Slater 氏的改進。

(77) 係一對聯立積分微分方程式 (integro-differential equations)。一般的祇可作數值積分的解 (numerical integration)。近年來電子計算機的發展，使這類問題的處理，較在1930年代容易多矣。

Hartree-Fock 法雖出發自一般性的變分原則，但其加入了"

---

* 其考慮如下: 電子 1 ($\phi_a(r_1)$)的位場為

$$\frac{Ze^2}{r_1}+\int\frac{e^2}{r_{12}}\phi_b^*(r_2)\phi_b(r_2)dr_2,$$

而電子 2 的位場則為

$$-\frac{Ze^2}{r_2}+\int\frac{e^2}{r_{12}}\phi_a^*(r_1)\phi_a(r_1)dr_1$$

由此乃得無右方兩項之 (77) 式。

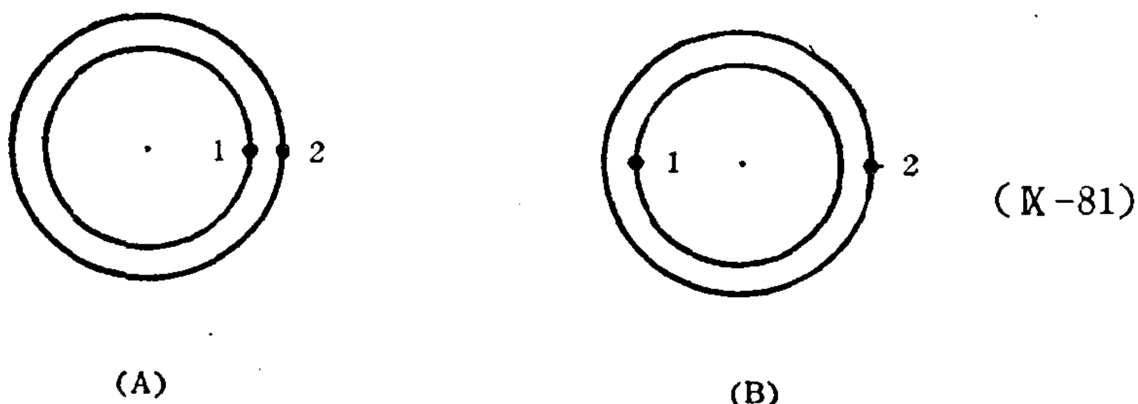
以單個電子的 ϕ_n 的乘積 $\phi_a(\boldsymbol{r}_1)\phi_b(\boldsymbol{r}_2)\phi_c(\boldsymbol{r}_3)\cdots\cdots$來表一$N$個電子的態”的假設，是此法的基本限制。這個限制的性質，可如下見之：

以最簡單的情形爲例。如氦的 $1s^2\ {}^1S$ 的態函數爲 (62) 式

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, r_2)=\phi(\boldsymbol{r}_1)\phi(\boldsymbol{r}_2)\chi^a,$$

則
$$|\Psi|^2=|\phi(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi(\boldsymbol{r}_2)|^2\chi^{*a}\chi^a$$

按此式，此幾率在下二圖的情形是相等的，因 $|\phi(r)|^2$ 是與角



(Ⅸ-81)

(A) (B)

θ，φ 無關，$|\phi(\boldsymbol{r}_1)|^2|\phi(\boldsymbol{r}^2)|^2$ 與 r_1 and r_2 兩矢的夾角亦無關的。但由於電子間的互斥作用，(B) 的位置情形應較 (A) 者的幾率爲大的。這是所謂關聯效應 (correlation effect)。忽略此效應，在某些問題中，可引致極嚴重的差誤。(65) 及 (75) 兩表中，H^-游離能計算的不準確，即是未處理此效應的例子。(見下第節 Hylleraas 理論)。

Hartree-Fock 法準確度的限制，正是未能處理此效應。

(4) **Hylleraas 法**

爲有效的引算兩個電子的關聯效應（見前圖)。1928年 E.A.

Hylleraas 仍用變分法形式的 Schrödinger 方程式 (67)，惟不用球極座標而用下述的座標：兩個電子的六個自由度，以

$$s=r_1+r_2,\quad t=r_1-r_2,\quad u=r_{12} \qquad \text{(IX-82)}$$

定兩個電子與原子核構成的三角形中的彼此距離，再以 Euler 角 θ，ϕ，Ψ 定此三角形在空間的方向。如態係一角動量爲零（Ψ 與方向無關）的態，則 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ 祇係 s，t，u 的函數。

玆取 He（及Li^+, Be^{++}, ……）的 $1s^2\ {}^1S$ 態，使其波函數爲

$$\Psi(s, t, u) \qquad \text{(IX-83)}$$

$$0\leq t\leq u,\quad 0\leq u\leq s,\quad 0\leq s\leq\infty \qquad \text{(IX-84)}$$

以 Bohr 半徑 a 爲長度的單位，以 $2Rhc=\dfrac{e^2}{a}$ 爲能的單位。(67b) 式乃成下式

$$M-L-NE=0 \qquad \text{(IX-85)}$$

M 乃動能，L 乃位能，

$$N=\int_0^\infty ds\int_0^s du\int_0^u dt(s^2-t^2)u\Psi^2 \qquad \text{(IX-86)}$$

如所有的長度（$r, r_2, r_{12}; s, t, u$）皆以因子 k 改變其度標 (scale)（即使上 r_1, r_2……變爲 kr_1, kr_2, ……），則 (85) 式變爲

$$k^2M-kL-NE=0 \qquad \text{(IX-87)}$$

$$M=\int_0^\infty ds\int_0^s du\int_0^u dt\left\{(s^2-t^2)u\left[\left(\frac{\partial\Psi}{\partial s}\right)^2+\left(\frac{\partial\Psi}{\partial u}\right)^2+\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)^2\right]\right.$$
$$\left.+2s(u^2-t^2)\frac{\partial\Psi}{\partial s}\frac{\partial\Psi}{\partial u}+2(s^2-u^2)t\frac{\partial\Psi}{\partial u}\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right\}$$

$$\text{(IX-88)}$$

$$L=\int_0^\infty ds\int_0^s du\int_0^u dt(4Zsu-s^2+t^2)\Psi^2 \qquad \text{(IX-89)}$$

Ψ 將使作下級數

$$\Psi(s,u,t)=e^{-\frac{1}{2}s}\sum_{n,l,m=0}^{\infty}C_{n,2l,m}\ s^n u^m t^{2l} \qquad \text{(IX-90)}$$

級數中無 t 的奇次項，因 $1s^2\ {}^1S$ 之 $\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 必須爲對 1, 2 互換有對稱性。

由上各式，可得 $E=E(k,C_{n,2l,m})$ 函數。按變分原則

$$\frac{\partial E}{\partial k}=0,\quad \frac{\partial E}{\partial C_{n,2l,m}}=0,\ \text{所有}\ n,l,m \qquad \text{(IX-91)}$$

由第一式，即得 $k=L/2M$，故

$$E=-\frac{1}{4NM}L^2 \qquad \text{(IX-92)}$$

Hylleraas 作 (90) 式三項，六項，八項的計算，其結果如下:

$$*\Psi(s,u,t)=e^{-\frac{s}{2}}(1+0.08u+0.01t^2) \qquad \text{(IX-93)}$$

$$E_i=-1.80488\ Rhc$$

$$\Psi(s,u,t)=e^{-\frac{s}{2}}(1+0.0972u+0.0097t^2-0.0277s+0.0025s^2-0.0024u^2) \qquad \text{(IX-94)}$$

$$E_i=-1.80648\,Rhc$$

至八項的 Ψ，E_i 已超出光譜分析的實驗值至 24cm^{-1}（換言之，E之最低值，已低於實驗值)。原因非量子力學有問題，或變分原則有誤，而是上述的理論係未包括相對論所應作的若干修正

* E_i 的定義及 Rhc 單位，見 (64a) 式及 (65) 表。

（及電子有效質量的修正)。經這些修正後，計算之E，乃無低於觀察的E值情形。

1950年代，Kinoshita 曾作上述的計算，展（90）式至80餘項，結果經相對論各種修正後，與最準確之實驗相符。

C.L. Pekeris 曾用不同的變數，其變分函數有二千項，其結果亦與實驗相符。

4. 電子組態 (configuration)；(L,S) 耦合 (coupling)

一個二電子原子的 Hamiltonian，假設可寫成下式

$$H=\sum_{i=1}^{2}H_0(i)+\frac{e^2}{r_{12}}+\sum_{i=1}^{2}H_{so}(i) \qquad \text{(IX-95)}$$

$$H_0(i)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2-Ze^2\frac{1}{r_i},\quad \mu=\text{電子質量}$$

(IX-95a)

$$H_{so}(i)=2\left(\frac{e\hbar}{2\mu c}\right)^2\frac{Z}{r_i^3}(\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i)^*,\qquad \text{見 (VII-42) 式}$$

(IX-95b)

如略去（95）式末二項，則$\sum_{i=1}^{2}H_0(i)$ 之本徵值及本徵函數為

$$E_n^0+E_{n'}^0,\quad \Psi^0=\phi_{nlm}(r_1)\phi_{n'l'm'}(r_2) \qquad \text{(IX-96)}$$

$nln'l'$（如$1s^2$, $1s2s$, $1s2p$, $\cdots 2s^2$, $2s2p$, $\cdots$, $2p^2$, $\cdots$等）謂為電子組態 (electron configuration)。

---

* (95b)式的 H_{so} 係一個電子與其"軌道"的交互作用（見第七章（VII-42）式)。此式（按 Dirac 理論），來自

$$H_{so}(i)=\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i,\quad \xi(r_i)=\frac{\hbar^2}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r_i}\frac{\partial U(r_i)}{\partial r_i}$$

$$U(r_i)=-\frac{Ze^2}{r_i}。\qquad\text{(IX-95}c\text{)}$$

惟兩個電子的自旋，尚有下項的交互作用:

$$-\left(\frac{e\hbar}{\mu c}\right)^2\frac{1}{r_{12}^3}\left\{(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\times(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)-\frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\times\boldsymbol{k}_1\right\}\cdot\boldsymbol{s}_2$$

$$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$$

$$-\left(\frac{e\hbar}{\mu c}\right)^2\frac{1}{r_{12}^3}\left\{(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\times(\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1)-\frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\times\boldsymbol{k}_2\right\}\cdot\boldsymbol{s}_1\qquad\text{(IX-95d)}$$

$$+\left(\frac{e\hbar}{\mu c}\right)^2\frac{1}{r_{12}^5}\{\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2r_{12}^2-\boldsymbol{s}_1\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)s_2\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\}$$

我們下文將忽略這些較（95b）爲微的項。

如祇略去（95）式的末項，則

$$\sum_{i=1}^{2}H_0(i)+\frac{e^2}{r_{12}}\equiv H_0\qquad\text{(IX-97)}$$

的本徵値問題，是無法得正確解的。$(H_0-E)\,\Psi(1,2)=0$ 方程式之解，一般的祇可寫成（96）乘積的重疊，如（40）或（41）式。惟在若干情形下，這重疊式的一項，如

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{nl}(r_1)\phi_{n'l'}(r_1)\pm\phi_{rl}(r_2)\phi_{n'l'}(r_1)]\begin{Bmatrix}\chi^a\\ \chi^s\end{Bmatrix},\qquad\text{(IX-98)}$$

仍可能是一個態的近似的描述，例如氦原子的基態，可以 $1s^2$ 組態表之（見 (62), (65), (75) 各式)；其激起態，可以 $1sns$, $1snp$, $1snd$, …等組態表之。惟我們務須記着的，是這些組態，祇是在 $\sum_i H_0(i)$ 的表象中一個近似描述；由於 (97) 的 e^2/r_{12} 作用項，H_0 的函數，是永不能用單個電子函數 $\phi_{nl}(r)$ 的乘積如 (95), (98)表的！

(97) 式的 H_0，有下述的性質。玆取下列各角動量算符

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2, \qquad \boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2, \qquad \boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S},$$

$$L_z=l_{1z}+l_{2z}, \qquad S_z=s_{1z}+s_{2z}, \qquad J_z=L_z+S_z。$$

$\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$, $\boldsymbol{J}^2$, L_z, S_z, J_z 彼此皆對易的 (commute)，且皆與 H_0 對易的。故 H_0 對各量子數 S, L, J, M_z, M_L, M 皆係對角的 (見 (IX-31)-(IX-33) 各式)。

在此情形下($\sum_i H_{s0}(i)=0$)，$\boldsymbol{L}^2$ 及 $\boldsymbol{S}^2$ 皆係運動常數，我們稱此情形爲(L,S) 耦合，L及S皆係正確量子數。光譜的名稱爲

$L=$	0	1	2	3	4	5
態名	S	P	D	F	G	H

$2s+1$ 稱爲多重性。故一個電子組態的光譜符號

$$^{2s+1}L_J$$

J 之値爲

$$J=L-S, L-S+1, \cdots, \quad L+S-1, \quad L+S, \text{如} S\leq L$$

$$J=S-L, S-L+1, \cdots, \quad S+L-1, \quad S+L, \text{如} L\leq S$$

至若電子組態 $nln'l'$ 有何 $^{2s+1}L_J$ 態，我們先以兩例說明

之。下節述(L,S)偶合時將再述之。

(1) $nsn'p$ ^1P, ^3P

$$\phi_{n00}(r_1)\begin{cases}\chi_+(1)\\ \chi_-(1)\end{cases}, \quad \phi_{n',m_l}(r_2)\begin{cases}\chi_+(2)\\ \chi_-(2)\end{cases}, \quad m_l=1, 0, 1$$

可構成12個線性獨立的反對稱函數如下:

$$\Psi_1, \Psi_4, \Psi_7=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{n00}(1) & \phi_{n00}(2)\\ \phi_{n'11}(1) & \phi_{n'11}(2)\end{vmatrix}\times[\chi_1^s, \chi_0^s, \chi_{-1}^s]$$

$$\Psi_2, \Psi_5, \Psi_8=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{n00}(1) & \phi_{n00}(2)\\ \phi_{n'10}(1) & \phi_{n'10}(2)\end{vmatrix}\times[\chi_1^s, \chi_0^s, \chi_{-1}^s]$$

(IX-99)

$$\Psi_3, \Psi_6, \Psi_9=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{n00}(1) & \phi_{n00}(2)\\ \phi_{n'1-1}(1) & \phi_{n'1-1}(2)\end{vmatrix}\times[\chi_1^s, \chi_0^s, \chi_{-1}^s]$$

$$\Psi_{10}, \Psi_{11}, \Psi_{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{n00}(1)\phi_{n'11}(2)+\phi_{n00}(2)\phi_{n'11}(1),$$

$$\phi_{n00}(1)\phi_{n'10}(2)+\phi_{n00}(2)\phi_{n'10}(1),$$

$$\phi_{n00}(1)\phi_{n'1-1}(2)+\phi_{n00}(2)\phi_{n'1-1}(1)]\chi_0^a$$

此處之 χ_1^s, χ_0^s, χ_{-1}^s, χ_0^a 見 (IX-28) 式。

由 (IX-32)-(IX-33) 各式，卽可見 (99) 各Ψ，係 L_z, S_z 的本徵態，其本徵值如下表

	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6	Ψ_7	Ψ_8	Ψ_9	Ψ_{10}	Ψ_{11}	Ψ_{12}
M_s	1	1	1	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	0
M_L	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1

(IX-100)

因 Hamiltonian H (IX-31) 與 L_z, S_z 皆對易，故H的矩陣，對 M_s 及 M_L 皆係對角的。又H不含電子自旋，故

$$<\chi^{\prime}|H|\chi^{a}>=0。\qquad \text{(IX-101)}$$

故H對 (99) 各態，是對角的，換言之，$<\Psi_i|H|\Psi_j>$祇有$<\Psi_i|H|\Psi_i>\neq 0$。

又H於 M_s 及 M_L 有相同的自旋對稱性的態中，皆係簡併的，故

$$<\Psi_1|H|\Psi_1>=<\Psi_2|H|\Psi_2>=\cdots=<\Psi_9|H|\Psi_9>,$$

(IX-102)

$$<\Psi_{10}|H|\Psi_{10}>=<\Psi_{11}|H|\Psi_{11}>=<\Psi_{12}|H|\Psi_{12}>$$

(IX-103)

換言之，12個態中，九重簡併的一值，其$-1\leq M_s\leq 1$，其$-1\leq M_L\leq 1$，故$S=1$，$L=1$。按 (97)，(98)，此九重簡併態的符號爲 ^3P。其 J 值爲 0,1,2。每一J的M值爲$-J\leq M\leq I$。故 $J=0,1,2$ 的 Zeeman 分態數爲1,3,5。

另三重簡併態，同理，$S=0, L=1$。故其符號爲

$$^1P_1$$

玆計算 $^3P, {}^1P$ 二態的能。此計算可用(49)，(50) 式直接計算*。爲方便計，可取 Ψ_5 及 Ψ_{11}。用 (52)，(53)，

---

* (49)，(50) 式中的角 θ_1，θ_2 的積分，由於 $l, m_l=1,0; l'm_{l'}=0,0$ 的簡單情形，可直接計算之。但一般情形下，可用 $c^k(l,m_l;l'm_l')$ 之值，見本章附錄。

$$<\Psi_5\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Psi_5>$$

$$=<ns,\ n'p\left|\frac{e_2}{r_{12}}\right|ns,n'p>-<ns,n'p\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n'p,ns>$$

$$=F^{(0)}(ns,n'p)-\frac{1}{3}G^{(1)}(ns,n'p) \qquad \text{(IX-104)}$$

$$<\Psi_{11}\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Psi_{11}>=F^{(0)}(ns,n'p)+\frac{1}{3}G^{(1)}(ns,n'p) \qquad \text{(IX-105)}$$

故得

$$nsn'p\ {}^1P:\quad E=E^0(ns)+E^0(n'p)+F^{(0)}(ns,n'p)+\frac{1}{3}G^{(1)}(ns,n'p) \qquad \text{(IX-106)}$$

$$nsn'p\ {}^3P:\quad E=E^0(ns)+E^0(n'p)+F^{(0)}(ns,n'p)-\frac{1}{3}G^{(1)}(ns,n'p) \qquad \text{(IX-107)}$$

(2) $np^2\ {}^3P, {}^1D, {}^1S$

如組態爲 $npn'p, n'\neq n$，則有 $2^2(2l+1)^2=36$態。玆 $n'=n$，由於 Pauli 原則，兩電子之 (n,l,m_l,m_s)量子數，不能全相同，故祇有 $C^6_2=\frac{6!}{2!4!}=15$態。此15個態，可以下15個反對稱波函數表之

$$\Psi_i=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\Psi_{m_lm_s}(1) & \Psi_{m_lm_s}(2)\\ \Psi_{m_l'm_s'}(1) & \Psi_{m_l'm_s'}(2)\end{vmatrix},\quad i=1,\cdots,15。 \qquad \text{(IX-108)}$$

$$\Psi_{m_lm_s}(1)=\phi_{m_l}(r_1)\chi_{m_s}(1),\quad \phi_{m_l}\equiv\phi_{nlm_l}=\phi_{n1m_l} \qquad \text{(IX-109)}$$

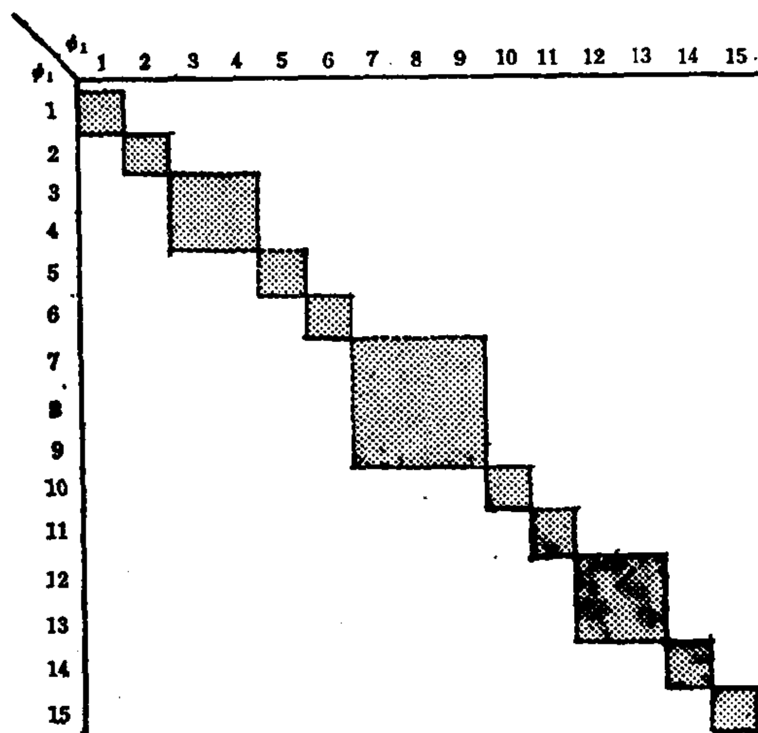
(108) 的 Ψ_i, 皆係 L_z 及 S_z 的本徵函數。其本徵値 M_l, M_s 及$M=M_l+M_s$ 見下表

	m_l	m_l'	m_s	m_s'	M_L	M_s	M	態
Ψ_1	1	1	+	−	2	0	2	^1D
Ψ_2	1	0	+	+	1	1	2	3p
Ψ_3	1	0	+	−	1	0	1	$^3P+^1D$
Ψ_4	1	0	−	+	1	0	1	
Ψ_5	1	0	−	−	1	−1	0	^3P
Ψ_6	1	−1	+	+	0	1	1	^3P
Ψ_7	1	−1	+	−	0	0	0	$^3P+^1D+^1S$
Ψ_8	1	−1	−	+	0	0	0	
Ψ_9	0	0	+	−	0	0	0	
Ψ_{10}	1	−1	−	−	0	−1	−1	^3P
Ψ_{11}	−1	0	+	+	−1	1	0	^3P
Ψ_{12}	−1	0	−	+	−1	0	−1	$^3P+^1D$
Ψ_{13}	−1	0	+	−	−1	0	−1	
Ψ_{14}	−1	0	−	−	−1	−1	−2	^3P
Ψ_{15}	−1	−1	+	−	−2	0	−2	^1D

$$m_s \text{ 之}+,\ -,\ \text{乃}+\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\text{之意。} \qquad \text{(IX-109)}$$

Hamiltonian H (IX-31) 於量子數M_l, M_s, M皆係對角,

故 $<\Psi_i\left|\frac{e^2}{r_{ij}}\right|\Psi_j>$矩陣，成下式。



(IX-110)

(109) 表中末行的態的決定，約如下：以 Ψ_1言。其 M_l 爲 2，故L至少是2，爲D態。其 $M_s=0$，又 $M_L=2$ 無 M_s 大小於0者，故 $S=0$，故必爲 ^1D。Ψ_2 類推 Ψ_3，Ψ_4 必各爲 ^3P 及 ^1D 態的重疊。Ψ_7, Ψ_8, Ψ_9 必各爲 ^3P, ^1D, ^1S 態的重疊。

^1D: 由Ψ_1，按 (49)，(50)，(52)，(53)，及前節附錄的a^k，

b^k 表，卽得

$$<\Psi_1\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Psi_1> = F^{(0)}(np, np) + \frac{1}{25}F^{(2)}(np, np)。$$

(IX-111)

^3P: 由 Ψ_2

$$<\Psi_2\left|\frac{e^2}{n_{12}}\right|\Psi_2>_2=F^{(0)}(np,np)-\frac{2}{25}F^{(2)}(np,np)$$

$$-\frac{3}{25}G^{(2)}(np,np) \qquad \text{(IX-112a)}$$

因兩個電子皆係 np，故按 (52)，(53) 之定義，

$$F^{(k)}(np,np)=G^{(k)}(np,np)$$

$$<\Psi_2\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Psi_2>=F^{(0)}(np,np)-\frac{5}{25}F^{(2)}(np,np) \qquad \text{(IX-112b)}$$

^1S: 此態不單獨於 (110) 矩陣出現，故需由 Ψ_7, Ψ_8, Ψ_9 的三次方方程式求之。

$$<\Psi_i\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Psi_j>, \qquad i,j=7,8,9$$

之值，如下矩陣

	Ψ_7	Ψ_8	Ψ_9
Ψ_7	$F^{(0)}+\frac{1}{25}F^{(2)}$	$-\frac{6}{25}G^{(2)}$	$\frac{3}{25}G^{(2)}$
Ψ_8	$-\frac{6}{25}G^{(2)}$	$F^{(2)}+\frac{1}{25}F^{(2)}$	$-\frac{3}{25}G^{(2)}$
Ψ_9	$\frac{3}{25}G^{(2)}$	$-\frac{3}{25}G^{(2)}$	$F^{(0)}+\frac{4}{25}F^{(2)}$

(IX-113)

下列方程式

$$\left\|<\Psi_i\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Psi_j>-E^{(1)}\delta_{ij}\right\|=0 \qquad \text{(IX-114)}$$

有三個根，其和係

$$E^{(1)}(3p)+E^{(1)}(^1D)+E^{(1)}(^1S) \tag{IX-115}$$

欲求 $E^{(1)}(^1S)$，我們無需解 (114)。按“對角和”定理（見第一章定理（十九）），(113) 矩陣的對角和，於變換成一對角矩陣時不變。故

$$E^{(1)}(^3P)+E^{(1)}(^1D)+E^{(1)}(^1S)=3F^{(0)}+\frac{6}{25}F^{(2)} \tag{IX-116}$$

由 (111) 及 (112a, b)，卽得

$$\begin{aligned} E^{(1)}(^1S) &= F^{(0)}(np,np)+\frac{7}{25}F^{(2)}(2p,2p)+\frac{3}{25}G^{(2)}(2p,2p) \\ &= F^{(0)}(np,np)+\frac{10}{25}F^{(2)}(np,np)。 \end{aligned} \tag{IX-117}$$

^3P, ^1D, ^1S 的三個態函數乃

$$\begin{aligned} \Psi(^3P) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_7+\Psi_8) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(r_1)\phi_{-1}(r_2)-\phi_1(r_2)\phi_{-1}(r_1))\chi_0^s \\ \Psi(^1D) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\Psi_7-\Psi_8-2\Psi_9) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}[\phi_1(r_1)\phi_{-1}(r_2)+\phi_1(r_2)\phi_{-1}(r_1)-2\phi_0(r_1)\phi_0(r_2)]\chi_0^a \\ \Psi(^1S) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_7-\Psi_8+\Psi_9) \end{aligned} \tag{IX-118}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}[\phi_1(r_1)\phi_{-1}(r_2)+\phi_1(r_2)\phi_{-1}(r_1)+\phi_0(r_1)\phi_0(r_2)]\chi_0^a$$

$\phi_1, \phi_0, \cdots$乃 ϕ_{ml},

總合上結果，$np^2\ {}^3P, {}^1D, {}^1S$ 態之能，乃

$$E({}^1S)=2E_{np}^0+F^{(0)}+\frac{2}{5}F^{(2)}$$

$$E({}^1D)=2E_{np}^0+F^{(0)}+\frac{1}{25}F^{(2)} \qquad \text{(IX-119)}$$

$$F({}^3P)=2E_{np}^0+F^{(0)}-\frac{1}{5}F^{(2)}$$

由此，可得

$$\frac{E({}^1S)-E({}^1D)}{E({}^1D)-E({}^3P)}=\frac{3}{2} \qquad \text{(IX-120)}$$

此比例值與 $F^{(0)}, F^{(k)}$ 的數值無關，而祇係 H (IX-31) 式中無電子自旋*，及我們假設原子的態，可以用 (95) 式的函數表出的結果。

5. 電子自旋—(L, S)-及(j, j)-耦合

前節假設一個二電子原子的 Hamiltonian 為 (95) 式。按

$$\frac{e^2}{r_{12}}\gg\sum_i H_{s0}(i),$$

或

---

* 因無自旋-軌道交互作用，　故有 (32)，(33) 式的結果，　亦即所謂$(L.S)$-耦合，見本書第二册量子論與原子結構乙部第六章，及下文第5節。

$$\frac{e^2}{r_{12}} \ll \sum_i H_{s0}(i),$$

我們得下述兩情形：（1）(L,S)-耦合，（2）(j,j)-耦合。

（1）(L, S)-耦合： $\dfrac{e^2}{r_{12}} \gg \sum_i H_{s0}(i)$

由前節，已知（97）式之 H_0 對量子數 S, L, J, M_s, M_L, M 皆係對角的。

此六個量子數，祇有四個係獨立的，我們可採

$$(S, L, M_s, M_L)\text{-表象}, \qquad \text{(IX-121a)}$$

或

$$(S, L, J, M)\text{-表象} \qquad \text{(IX-121b)}$$

因 $\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{L}^2$ 皆係運動常數（S, L 皆係正確量子數 exact quantum numbers），此情形稱爲 (L, S)-耦合，亦稱 Russell-Saunders 耦合，

由上節，曾見 $nsn'p$ 組態有 ${}^1P, {}^3P$, np^2 有 ${}^3P, {}^1D, {}^1S$ 等態。對每一固定的 S 及 L 值，該態的簡併度是

$$(2S+1)(2L+1), \qquad \text{(IX-122)}$$

與用（121）或（121b）表象無關。*

我們務須記憶，在(L, S)-耦合，S, L 係正確量子數，而每個電子的 n, l 則否，故電子組態 $nln'l'$ 亦祇係一近似的描述而

---

* 按（121a）表象，此簡併度顯係$(2S+1)(2L+1)$。按（121b)此係

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} \sum_{M=-J}^{J} = \sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1)$$
$$= 2[L-S+L-S+1+\cdots+L+S]+2S+1$$
$$= 2(2S+1)L+2S+1 = (2S+1)(2L+1)。$$

已。

但由任一 $nln'l'$ 的組態，必可定L及 S 之値。上節已舉 $nsn'p$ ^1P, ^3P; np^2 ^3P, ^1D, ^1S 的例。玆再以 $npn'p$ 組態爲例，以見由一電子組態定 L, S之法。

玆 $n'\neq n$，故 $npn'p$ 有 $6^2=36$ 態。每電子的 $m_l=-1, 0, 1$，及 $m_s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$，將以 m_l^+或 m_l^-表之；故$npn'p$以$(1^+, 0^+)$, $(1^+, 1^-)$…等表之。此 (m_l, m_s, m_l', m_s') 謂爲零階表象 (zeroth order representation)。由

$$M_L=m_l+m_l',\quad M_s=m_s+m_s',$$

36個$(1^+, 0^+)$等可按 M_L, M_s 値納入下表。

M_L \ M_s	1	0	−1
2	(1^+1^+)	$((1^+1^-))$ (1^-1^+)	(1^-1^-)
1	$((1^+0^+))$ (0^+1^+)	$((1^+0^-))$, $((0^+1^-))$ (0^-1^+), (1^-0^+)	$((1^-0^-))$ (0^-1^-)
0	$((1^+-1^+))$ $(0^+0^+))$ (-1^+1^+)	$((1^+-1^-))$, $((0^+0^-))$, $((-1^+1^-))$ $(-1^-, 1^+)$, (0^-0^+), (1^--1^+)	$((1^{-1}-1^-))$ $(0^-\ 0^-)$ $(-1^-\ 1^-)$
−1	(0^+-1^+) $((-1^+0^+))$	(-1^+0^-), $((0^+-1^-))$ (0^--1^+), $(-1^-, 0^+)$	$((-1^-0^-))$ (0^--1^-)
−2	(-1^+-1^+)	$((-1^+-1^-))$ (-1^--1^+)	(-1^--1^-)

表中$-2\geq M_L\leq 2$, $-1\leq M_s\leq 1$者有15態，爲 ^3D,

$-2\leq M_L\leq 2,\qquad M_s=0$ 者有 5 態爲 ^1D,

$-1\leq M_L\leq 1, -1\leq M_s\leq 1$ 者有 9 態，爲 ^3P

$-1\leq M_L\leq 1,\qquad M_s=0$ 者有 3 態，爲 ^1P

$M_L=0, -1\leq M_s\leq 1$ 者有 3 態，爲 ^3S

$M_L=0,\qquad M_s=0$ 者有 1 態，爲 ^1S

如 $n'=n$，則 Pauli 原則不容許 $m_l=m_l'$，$m_s=m_s'$，表中有重複的如 (1^+-1^+) 及 (-1^+，1^+) 皆須去除其一，故祇餘双括弧(())的15，與 (109) 表相符。

以同法可得其他組態的 (L,S)態，如 np^3 ^4S, ^2P, ^2D, sp^2 ^4P, ^2P, ^2S, ^2D 等。*

玆乃求 (L,S)-耦合極限下的電子自旋作用。(95) 式中的 H_0(112) (97) 式

$$H_0=\sum_{i=1}^{2}H_0(i)+\frac{e^2}{r_{12}}\qquad\text{(IX-125)}$$

的能的近似值，於上節中已按 Slater 法得之，(見 (106), (107), (119)各式)。現取 (95b) 式之

$$\sum_{i=1}^{2}H_{s0}(i)\qquad\text{(IX-126)}$$

爲微擾。

$$H=H_0+\sum_{i=1}^{2}H_{s0}(i)\qquad\text{(IX-127)}$$

不與 $\boldsymbol{S}^2, \boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}_z, \boldsymbol{S}_z$ 對易，而祇與 J^2 及 J_z 對易，

---

* 以同上節(2), 第(119)式，的計算，可得 P^3 的態能

np^3:
$$E(^2P)=3E^\circ_{np}+3F^{(0)}(np,np)$$
$$E(^2D)=3E^\circ_{np}+3F^{(0)}(np,np)-\frac{6}{25}F^{(2)}(np,np)\qquad\text{(IX-124)}$$
$$E(^4S)=3E^\circ_{np}+3F^{(0)}(np,np)-\frac{15}{25}F^{(2)}(np,np)。$$

故H於S, L, M_s, M_L各量子數皆非對角的；祇於J, M是對角，的換言之，以（127）的H言，祇有J，M是正確的量子數（exact quantum numbers）。故求$\sum H_{so}(i)$的微擾，適當的表象是（J, M）-表象。我們需下列矩陣元素的計算

$$<n, n'S, L, J; M|\sum_i H_{so}(i)|n'', n'''S', L', J M>, \qquad \text{(IX-128)}$$

我們將忽略不同電子組態 $nl, n'l'$ 及不同 S, L 態間的矩陣元素（這些祇於第二級（second order）微擾計算中出現），而祇考慮對角元素*

$$<\gamma SLJM|\sum_i H_{so}(i)|\gamma SLJM> \qquad \text{(IX-129)}$$

式中之γ，代表 $nl, n'l'$ 及其他的量子數。

在(S, L, J, M)-表象，($L\cdot S$) 是與 J, M 量子數對角的。

由
$$\boldsymbol{J}^2=(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S})^2$$
得
$$\boldsymbol{J}^2=\boldsymbol{L}^2+\boldsymbol{S}^2+2(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S})$$
故($\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$)的本徵值為

$$<J, M|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|J, M>=\frac{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)}{2} \qquad \text{(IX-130)}$$

（見(VIII-55)-(VIII-61) 各式）。茲定義一參數$\xi(\gamma SL)$

$$<\gamma SLJM|\sum_i H_{so}(i)|\gamma SLJM>$$

* 上述各點，可參閱第八章第 3 節，尤其 3 (2)，(3) 節。

$$\equiv \xi(\gamma SL) < SLJM | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | SLJM > \qquad \text{(IX-131)}$$

$$= \xi(\gamma SL) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}$$

(IX-132)

將（129）變換至(γSLM_sM_L)-表象，

$$< \gamma SLM_SM_L | \sum_i H_{s0}(i) | \gamma SLM_SM_L >$$

$$= \sum < SLM_sM_L | U^{-1} | SLJM > < \gamma SLJM | \sum_i H_{s0}(i) | \gamma SLJM >$$

$$\times < SLJM | U | SLM_sM_L >$$

$$= \zeta(\gamma SL) < SLM_sM_L | L \cdot S | SLM_sM_L >$$

（用（131））

$$= \zeta(\gamma SL) M_L M_S \text{（見(VIII-50) 式）} \qquad \cdots \text{(IX-133)}$$

次一步乃（131）或（133）式中的 $\zeta(\gamma SL) \equiv \zeta(nl, n'l', SL)$ 的計算。計算之法，乃“對角和定理”(見第一章第 3 節定理十)。

按“零階表象”(n, l, m_l, ms) 所列的表（IX-123），每一格有數個(L, S) 的態，但皆同 $-M_s, M_L$ 之值。例如 $M_L=1$，$M_s=0$ 的格中有四個態$({}^1D, {}^3D, {}^1P, {}^3P)$。現計算 $\sum_i H_{s0}(i)$在此表象中矩陣的對角元素

$$< m_l, m_s | \sum_i H_{s0}(i) | m_l, m_s > = \sum_{i=1}^{2} m_{li} m_{si} \xi(m_i; l_i)$$

(IX-134)

(見(VIII-50) 式)。玆取（固定的）M_s 及 M_L 值，對各不同的 S，L（如上述的 ${}^1D, {}^3D, {}^1P, {}^3P$)作（134）值的對角和 (trace)。

按對角和定理，此對角和與表象無關，故此對角和之值，與（133）式（固定的 M_s，M_L 值）對各不同的S，L 所作的對角

和相等。

由類 (IX-123) 的表的若干個格，可得若干個按對角和定理所得的方程式。由這些方程式，可得各不同 (S, L) 態的$\zeta(\gamma SL)$值*。

玆舉例解釋上述求$\zeta(\gamma SL)$之法。

仍以 $npn'p$ 組態爲例。取 $M_L=2$，$M_S=1$。由 (123) 表，

$$(1^+, 1^+)\text{係 } {}^3D \text{ 態。}$$

由 (133) 及 (134) 式，按對角和定理，

$$2.1\zeta(\gamma^3D)=\frac{1}{2}\xi(np)+\frac{1}{2}\xi(n'p) \qquad \text{(IX-135)}$$

次取 $M_L=1$，$M_s=1$

$$(1^+0^+)+(0^+1^+)\text{係 } {}^3D+{}^3P$$

按 (133) 及 (134) 式，

$$\zeta(\gamma^3D)+\zeta(\gamma^3P)=\frac{1}{2}\xi(np)+\frac{1}{2}\xi(n'p) \qquad \text{(IX-136)}$$

由 (135) 及 (136)，即得

$$\zeta(\gamma^3D)=\zeta(\gamma^3P)=\frac{1}{4}(\xi(np)+\xi(n'p)) \qquad \text{(IX-137)}$$

總合 (132)，(137) 的結果如下:

(i) 電子的自旋-軌道交互作用，使 ${}^{2S+1}L$ 態之能，增加

$$E^{(1)}=\zeta(\gamma SL)\frac{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)}{2}$$

---

* 例外情形，係類 (123) 的表中一格，有二個或數個同 (S, L) 值的態。如 nd^3 組態，有兩個 ${}^2D$ 態。在此等情形下，由對角和定理，祇能得該兩個${}^2D$態的ζ 值之和。

(IX-132)

(ii) 由此式，即得 Lande′ 的經驗定則（間距定則）

$$\Delta E_J \equiv E^{(1)}(J) - E^{(1)}(J-1)$$

$$= \zeta(\gamma SL) J \qquad \text{(IX-138)}$$

例:

$$^3P_{0,1,2}, \quad \frac{E^{(1)}(2)-E^{(1)}(1)}{E^{(1)}(1)-E^{(1)}(0)} = \frac{2}{1} \qquad \text{(IX-138a)}$$

$$^3D_{1,2,3}, \quad \frac{E^{(1)}(3)-E^{(1)}(2)}{E^{(1)}(2)-E^{(1)}(1)} = \frac{3}{2} \qquad \text{(IX-138b)}$$

(iii) (L, S) 態的“微細結構”常數 $\zeta(\gamma SL)$ 可以單個電子的 $\xi(nl)$ 表之（如（137）式）

例:

$$nsnl' \ {}^1L, \ {}^3L \ \zeta({}^3L) = \frac{1}{2}\xi(n'l)$$

$$E({}^1L) = E^0_{sn} + E^0_{n'l} + F^{(0)}(ns, n'l) + \frac{1}{2l+1} G^{(l)}(ns, n'l)$$

(IX-139)

$$E({}^3L) = E^0_{ns} + E^0_{n'l} + F^{(0)}(ns, n'l) - \frac{1}{2l+1} G^{(l)}(ns, n'l)$$

$np^2 \ {}^3P, {}^1D, {}^1S, \ \zeta({}^3p) = \frac{1}{2}\xi(np)$。 見（137），（119）

(IX-140)

$$np^3 \ {}^4S, {}^2D, {}^2P, \ \zeta({}^2D) = \zeta({}^2P) = 0$$

$$E({}^2P) = 3E^0_{np} + 3F^{(0)}(np, np) \qquad \text{(IX-141)}$$

$$E({}^2D) = 3E^0_{np} + 3F^{(0)}(np, np) - \frac{6}{25} F^{(2)}(np, np)$$

$$E(^4S)=3E^0_{np}+3F^{(0)}(np,np)-\frac{15}{25}F^{(2)}(np,np)$$

(2) (j,j)-耦合: $\frac{e^2}{r_{12}}\ll\sum_i H_{s0}(i)$

在此極限情形下，我們將以

$$H_0\equiv-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\sum_i H_{s0}(i)$$

(IX-142)

爲零階 Hamiltonian，而以

$$H_1\equiv\frac{e^2}{r_{12}} \qquad \text{(IX-143)}$$

爲微擾*。在此情形下，電子的角動量 $\boldsymbol{l}_i$，$\boldsymbol{s}_i$，由於强的交互作用而構成一合矢 $\boldsymbol{j}_i$，兩個電子的 $\boldsymbol{j}$，再合成一 $\boldsymbol{J}$

$$\boldsymbol{j}_i=\boldsymbol{l}_i+\boldsymbol{s}_i,\quad i=1,2 \qquad \text{(IX-144)}$$

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{j}_1+\boldsymbol{j}_2 \qquad \text{(IX-145)}$$

此情形稱爲 (j,j)-耦合。

適宜於此耦合的各個電子表象爲 (n,l,j,m)-表象，而非 (n,l,m_l,m_s)-表象 (見第八章第3 (2)，(3) 節)。

H_0 祇與 $\boldsymbol{J}^2,\boldsymbol{J}_z$ 對易而與 S^2,L^2,S_z,L_z 各別則不對易，故祇 J 及 M 係正確的量子數。在 (j,j)-耦合情形下，S，L 皆無準確意義的，故以 np^2 組態言，$^3P,{}^1D,{}^1S$ 等符號名稱，嚴格言之，是無意義的；祇可謂 np^2 組態，有 $J=0$ 的態兩個，$J=1$ 的一個，$J=2$ 的兩個，

---

* 此情形較近於重原子的 X-光譜態，如 K，L 等。

如以 $npn'p$ 爲例。p 電子的 $j=\frac{1}{2},\frac{3}{2}$。$j=\frac{1}{2}$時，$m=\pm\frac{1}{2}$；$j=\frac{3}{2}$時，$m=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}$。故兩個電子的 (m,m') 共有36個。此 (36) 個 (m,m') 可列出如 (123) 的表。

如 $n'=n$，則 Pauli 原則不容許 $j=j'$ 且 $m=m'$ 的態。又重複如$\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$，$\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)$者，二者祇有一態。故 np^2 祇有 15 組態，以《　》示之。

	(m, m′)			
j,j'	$\frac{3}{2},\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
3	$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)$			
2	$\left(\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)$	$\left(\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$	$\left(\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)$	
1	$\left(\left(\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ $\left(-\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)$	$\left(\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(\left(\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$	$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ $\left(-\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$
0	$\left(\left(\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right)\right)\left(\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(-\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right)\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\left(\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$	$\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)$	$\left(\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$
−1	$\left(\left(\frac{1}{2},-\frac{3}{2}\right)\right)$ $\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)$	$\left(\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(\left(-\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$	$\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{1}{2},-\frac{3}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)$

-2	$\left(\left(-\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$ $\left(-\frac{1}{2},-\frac{3}{2}\right)$	$\left(\left(-\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right)\right)$	$\left(-\frac{1}{2},-\frac{3}{2}\right)$	
-3	$\left(-\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right)$			
J	3, ((2)), 1, ((0))	((2)), ((1))	2, 1	1, ((0))

(IX-146)

表中末行乃 J 之值。(142) 式的 H_0, 於 J 係對角的。

$\sum H_{s0}(i)$ 矩陣的對角元素 $E_{s0}^{(1)}$ 係

$$\sum_i \langle n_i l_i j_i m_i | H_{s0}(i) | n_i l_i j_i m_i \rangle$$
$$= \sum_i \langle n_i l_i j_i m_i | (\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i) | n_i l_i j_i m_i \rangle \xi(n_i l_i)$$
$$= \sum_i \frac{1}{2} [j_i(j_i+1) - l_i(l_i+1) - s_i(s_i+1)] \xi(n_i \cdot l_i)$$

(IX-147)

這與 J 值無關。故 (146) 表中同 (j, j') 而不同 J 值的態是簡併的。下表乃 (147) 式之值。

(142) 式的 H_0 能乃

$$E(npn'p) = E_{np}^0 + E_{np}^0 + E_{s0}^{(1)} \qquad \text{(IX-148)}$$

j j'	$npn'p$			np^2		
	J	簡併度	$E_{s0}^{(1)}$	J	簡併度	$E_{s0}^{(1)}$
$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	3, 2, 1, 0	16	$\frac{1}{2}\xi_{np} + \frac{1}{2}\xi_{n'p}$	2, 0	6	ξ_{np}

$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{1}$	2, 1	8	$\frac{1}{2}\xi_{np}-\xi_{n'p}$	2, 1	8	$-\frac{1}{2}\xi_{np}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2, 1	8	$-\xi_{np}+\frac{1}{2}\xi_{n'p}$			
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1, 0	4	$-\xi_{np}-\xi_{n'p}$	0	1	$-2\xi_{np}$

(IX-149)

茲乃計算$\frac{e^2}{r_{12}}$的微擾。第一階的微擾作用，乃$\frac{e^2}{r_{12}}$於零階表象的對角矩陣元素。

此零階表象，乃適於（142）式 H_0 的表象，而非適於（IX-95a）式的表象；換言之，由於有 H_{s0} 項，我們不能將態函數的對稱性分爲座標（r_1, r_2）和自旋的兩部分（如（IX-20）式)。適當的表象，乃

$$\Psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{nljm}(1) & \phi_{nljm}(2)\\ \phi_{n'l'j'm'}(1) & \phi_{n'l'j'm'}(2)\end{vmatrix} \qquad \text{(IX-150)}$$

ϕ_{nljm} 的 θ, φ，自旋部分，乃第八章（VIII-74）式中的（j, m）表象函數。

茲以 k 代（n, l, j, m），以 t 代（n', l', j', m'）。$\frac{e^2}{r_{12}}$的對角元素乃

$$\begin{aligned}&<\Psi(1,2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Psi(1,2)>\\ &=<k,t\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|k,t>-<k,t\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|t,k>\\ &\equiv T(nljm;n'l'j'm') \qquad \text{(IX-151)}\end{aligned}$$

$$<k,t\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|kt>=\iint\phi_k^*(r_1)\phi_k(r_1)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_t^*(r_2)\phi_t(r_2)dr_1dr_2, \tag{IX-152}$$

$$<k,t\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|t,k>=\iint\phi_k^*(r_1)\phi_t(r_1)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_t^*(r_2)\phi_k(r_2)dr_1dr_2 \tag{IX-153}$$

ϕ_{nljm} 可按 (VII-74) 式的變換為 (m_l, m_s)-表象的 $\Psi_{nlm_lm_s}$。以 (VIII-74) 代入 (152), (152), 則 (151) 的 $T(nljm;n'l'j'm')$ 可以 (IX-52, 53) 式的 $F^{(k)}(nl;n'l')$, $G^{(k)}(nl;n'l')$積分表之。下表乃 $T(nljm;n'l'j'm')$ 以 $F^{(k)}$, $G^{(k)}$ 表出之式。

l	l'	j	m	j'	m'	$F^{(0)}$	$-G^{(0)}$	$-\frac{1}{9}G^{(1)}$	$-\frac{1}{25}G^{(2)}$
s	s	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1	1		
					$\mp\frac{1}{2}$	1	0		
s	p	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	1		3	
					$\pm\frac{1}{2}$	1		2	
					$\mp\frac{3}{2}$	1		0	
					$\mp\frac{1}{2}$	1		1	
				$\frac{1}{2}$	$\mp\frac{1}{2}$	1		1	
					$\mp\frac{1}{2}$	1		2	

s	d	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\pm\frac{5}{2}$	1			5
					$\pm\frac{3}{2}$	1			4
					$\pm\frac{1}{2}$	1			3
					$\mp\frac{5}{2}$	1			0
					$\mp\frac{3}{2}$	1			1
					$\mp\frac{1}{2}$	1			2
				$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	1			1
					$\pm\frac{1}{2}$	1			2
					$\mp\frac{3}{2}$	1			4
					$\mp\frac{1}{2}$	1			3

(IX-154)

l	l'	j	m	j'	m'	$F^{(0)}$	$\frac{1}{25}F^{(2)}$	$-G^{(0)}$	$-\frac{1}{25}G^{(2)}$
p	p	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	1	1	1	1
					$\pm\frac{1}{2}$	1	-1	0	2
			$\pm\frac{1}{2}$		$\pm\frac{1}{2}$	1	1	1	1
			$\pm\frac{3}{2}$		$\mp\frac{3}{2}$	1	1	0	0

				$\mp\frac{1}{2}$	1	-1	0	2
		$\pm\frac{1}{2}$		$\mp\frac{1}{2}$	1	1	0	0
	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1			1
		$\pm\frac{1}{2}$		$\pm\frac{1}{2}$	1			2
		$\pm\frac{3}{2}$		$\mp\frac{1}{2}$	1			4
		$\pm\frac{1}{2}$		$\mp\frac{1}{2}$	1			3
	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1		1	
		$\pm\frac{1}{2}$		$\mp\frac{1}{2}$	1		0	

(IX-155)

按（146）表及（155）表，可得$\frac{e^2}{r_{12}}$的微擾值，如下表

組態	j, j'		J	$\left\langle J \left\| \frac{e^2}{r_{12}} \right\| J \right\rangle$
$npn'p$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3	$F^{(0)}+\frac{1}{25}F^{(2)}-G^{(0)}-\frac{1}{25}G^{(2)}$
			2	$F^{(0)}-\frac{3}{25}F^{(2)}+G^{(0)}-\frac{3}{25}G^{(2)}$
			1	$F^{(0)}+\frac{1}{25}F^{(2)}-G^{(0)}-\frac{1}{25}G^{(2)}$
			0	$F^{(0)}+\frac{5}{25}F^{(2)}+G^{(0)}+\frac{5}{25}G^{(2)}$
	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	$F^{(0)}\qquad -\frac{1}{25}G^{(2)}$

		1	$F^{(0)}$		$-\frac{5}{25}G^{(2)}$
	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	2	$F^{(0)}$		$-\frac{1}{25}G^{(2)}$
		1	$F^{(0)}$		$-\frac{5}{25}G^{(2)}$
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1	$F^{(0)}$	$-G^{(0)}$	
		0	$F^{(0)}$	$+G^{(0)}$	

(IX-156)

np np	$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	2	$F^{(0)}-\frac{3}{25}F^{(2)}$
		0	$F^{(0)}+\frac{5}{25}F^{(2)}$
	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	2	$F^{(0)}-\frac{1}{25}F^{(2)}$
		1	$F^{(0)}-\frac{5}{25}E^{(2)}$
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0	$F^{(0)}$

(3) 任意的耦合: $\frac{e^2}{r_{12}}\sum H_{s0}(\mathrm{i})$

如$\frac{e^2}{r_{12}}$及$\sum H_{s0}(i)$不在 ((L, S)-或(j, j)-耦合的極限情形, 則我們須計算二者的本徵值。我們可由任何一表象計算$\frac{e^2}{r_{12}}+\sum_i H_{s0}(i)$的矩陣, 變換至一表象, 使其成一對角矩陣。惟$(SLJM)$-

表象較爲方便，蓋在此表象，$\frac{e^2}{r_{12}}$已係對角的（雖則$\frac{e^2}{r_{12}}$對J，M量子數，係簡併的），祇需計算$\sum H_{s0}(i)$的矩陣元素而已，

$\sum_i H_{s0}(i)$的$\langle \gamma SLJM | \sum H_{s0}(i) | \gamma SLJM \rangle$對角元素已見（IX-131）式，故玆祇需非對角元素，

$$\langle \gamma SLJM | \sum H_{s0}(i) | \gamma SLJ'M' \rangle \qquad \text{(IX-157)}$$

欲計算（157），我們爲方便計，可由零階(m_l, m_s)表象出發（見（IX-134），及第八章（VIII-50）式），

$$\langle m_{l_i} m_{s_i} | H_{s0}(i) | m_{l_i} m_{s_i} \rangle = m_{l_i} m_{s_i} \xi_{n_i l_i}$$

$$\langle m_{l_i} m_{s_i} | H_{s0}(i) | m'_{l_i} m'_{s_i} \rangle$$

$$= \langle m_{l_i} m_{s_i} | (l_i \cdot s_i) | m'_{l_i} m'_{s_i} \rangle \xi_{n_i l_i}, \qquad \text{(IX-158)}$$

再由此表象變換至$(\gamma SLJM)$-表象

$$\langle \gamma SLJM | \sum_i H_{s0}(i) | \gamma SLJ'M' \rangle =$$

$$= \sum \langle \gamma SLJM | U^{-1} | m_l m_s \rangle \langle m_l m_s | \sum H_{s0}(i) | m'_l m'_s \rangle$$

$$\times \langle m'_l m'_s | U | \gamma SLJ'M \rangle \qquad \text{(IX-159)}$$

$\sum$乃對m, m_s, m'_l, m'_s之和，而m_l, m_s乃m_{l_i}, m_{s_i}。

上述的計算，是較冗繁的。最簡單的例，乃電子組態$nsn'l$之^1L, ^3L*。此組態有$J=l+1$, l, l, $l-1$四態$\sum_i H_{s0}(i)$在$(SLJM)$-表象的矩陣爲

* 嚴格言之，^1L, ^3L符號是近似的而非正確的。

$$
\begin{array}{c|c:cc:c}
J \backslash J' & ({}^3L_{l+1})\ l+1 & ({}^3L_l)\ l & ({}^1L_l)\ l & ({}^3L_{l-1})\ l-1 \\
\hline
({}^3L_{l+1})l+1 & l & & & \\
\hdashline
({}^3L_l)\quad l & & -1 & \sqrt{l(l+1)} & \\
({}^1L_l)\quad l & & \sqrt{l(l+1)} & 0 & \\
\hdashline
({}^3L_{l-1})l-1 & & & & -(l+1)
\end{array}
\times \frac{1}{2}\xi_{n'l}
$$

(IX-160)

$\frac{e^2}{r_{12}}$則見 (IX-139) 式。故得 $\frac{e^2}{r_{12}}+\sum_i H_{s0}(i)$之值:

$$E^{(1)}({}^3L_{l+1})=F^{(0)}-\frac{1}{2l+1}G^{(l)}+\frac{1}{2}l\xi_{n'l}$$

$$\left.\begin{array}{l} E^{(1)}({}^3L_l) \\ E^{(1)}({}^1L_l) \end{array}\right\}=F^{(0)}-\frac{1}{4}\xi_{n'l}\pm\Big[\Big(\frac{1}{2l+1}G^{(l)}+\frac{1}{4}\xi_{n'l}\Big)^2$$

$$+\frac{1}{4}l(l+1)\xi^2_{n'l}\Big]^{1/2}$$

$$E^{(1)}({}^3L_{l-1})=F^{(0)}-\frac{1}{2l+1}G^{(l)}-\frac{1}{2}(l+1)\xi_{n'l}$$

(IX-161)

此處宜注意者，乃同 J 值的態，矩陣$<JM|\sum H_{s0}(i)|JM>$對 J 對角而係簡併，故本徵值由多次方程式（非線性的）之根得之**。$F^{(0)}=F^{(0)}(nsn'l)$，$G^{(l)}=G^{(l)}(nsn'l)$

按（161）式，$J=l$ 的兩態，其波函數應係（L,S）表象的 ${}^1L$ 及 ${}^3L$ 態函數的線性重疊。由（160）式，可得

** 此情形與第八章 *Zeeman* 效應的任意磁場情形相似，見（VIII-118，118a）式。

$$\Psi=\frac{\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}\ \xi_{n'l}}{\frac{1}{2l+1}G^{(l)}+\frac{1}{4}\xi_{n'l}\pm\sqrt{\quad}}\Psi({}^3L_l)+\Psi({}^1L_l)。$$

(IX-160a)

式中之$\sqrt{\quad}$係（161）第二方程式之$[\quad]^{1/2}$，換言之，每一 $J=l$ 態，皆有 ${}^1L$ 及 ${}^3L$ 的性質。在 $\xi\to 0$ 的極限。此 Ψ 乃

$$\lim_{\xi\to 0}\Psi=\begin{cases}\Psi({}^1L_l)\\ \Psi({}^3L_l)\end{cases}\qquad\text{(IX-161a)}$$

與(L,S)-耦合（IX-98）式相符也。

又一例爲 np^3 組態的 ${}^4S, {}^2D, {}^2P$態。（見前註 *）。此組態有 $J=\frac{5}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}$五值。由（IX-141），可得$\frac{e^2}{r_{12}}+\sum H_{s0}(i)$ 在(JM)-表象之矩陣

$$\begin{array}{cc|c|ccc|c}
 & J & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & \frac{5}{2}\\
\hline
 & J & & & & & \\
({}^2P_{\frac{1}{2}}) & \frac{1}{2} & 3F^{(0)} & & & & \\
\hline
({}^2P_{\frac{3}{2}}) & \frac{3}{2} & & 3F^{(0)} & \xi & \frac{1}{2}\sqrt{5}\,\xi & \\
({}^4S_{\frac{3}{2}}) & \frac{3}{2} & & \xi & 3F^{(0)}-\frac{15}{25}F^{(2)} & 0 & \\
({}^2D_{\frac{3}{2}}) & \frac{3}{2} & & \frac{1}{2}\sqrt{5}\,\xi & 0 & 3F^{(0)}-\frac{3}{25}F^{(2)} & \\
\hline
({}^2D_{\frac{5}{2}}) & \frac{5}{2} & & & & & 3F^{(0)}-\frac{6}{25}F^{(2)}
\end{array}$$

(XX-162)

由此即得$\frac{e^2}{r_{12}}+\sum_i H_{s0}(i)$之值:

$$E^{(1)}\left({}^2P_{\frac{1}{2}}\right)=3F^{(0)}$$

$$\left.\begin{array}{l}E^{(1)}\left({}^2P_{\frac{3}{2}}\right)\\ E^{(1)}\left({}^4S_{\frac{3}{2}}\right)\\ E^{(1)}\left({}^2D_{\frac{3}{2}}\right)\end{array}\right\}=F^{(0)}+\left\{\begin{array}{l}\epsilon_1\\ \epsilon_2\\ \epsilon_3\end{array}\right.$$

$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 乃下式的根:

$$\epsilon^3+21\frac{F^{(2)}}{25}\epsilon^2+\left[90\left(\frac{F^{(2)}}{25}\right)^2-\frac{9}{4}\xi^2\right]\epsilon-\frac{99}{4}\left(\frac{F^{(2)}}{25}\right)\xi^2=0$$

(IX-163)

$$E^{(1)}\left({}^2D_{\frac{5}{2}}\right)=3F^{(0)}-\frac{6}{25}F^{(2)}$$

(詳見 Condon 與 Shortley 書 Theory of Atomic Spectra, 第十一章)

6. 組態交互作用 (configuration interaction)

第 4 節引用電子組態 $nl, n'l'$ 爲

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{r_{12}} \quad \text{(IX-164)}$$

的態的近似描述。我們計算H的態能時，祇考慮 H 的 $\langle nl, n'l'|H|nl, n'l'\rangle$對角元素，而不計非對角元素

$$\left\langle nl, n'l'\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|n''l'', n'''l'''\right\rangle \quad \text{(IX-165)}$$

惟在某些問題中，這些非對角元素不甚微小，於第一階波函數及第二階能的計算，頗爲重要（見第六章 (VI-15, 16) 式）。

更有簡併情形，$nl, n'l'$ 態之能與 $n''l'', n'''l'''$ 之能相等。則(165)式頗爲重要。

凡兩組態，其H矩陣元素，如(165)，不等於零，引致兩態間的相互影響，皆謂爲有"組態交互作用"。

以原子系統言，兩組態A，B有交互作用$\left(來自\dfrac{e^2}{r_{12}}的\right)$的條件爲:

(i) A，B有相同之宇稱性。

(ii) A，B有同總角動量的J值。

(iii) 在(L, S)-耦合情形下，A，B有相同的L及S值。

組態交互作用，不必來自$\dfrac{e^2}{r_{12}}$。設(164)式有電子自旋的作用(IX-95b)

$$H_{so}=\sum_i \xi(r_i)(\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i),$$

則 H_{so} 的非對角元素，亦引致組態交互作用 (見第八章(VIII-70)式下的註，即一例)。

組態作用，亦不限於原子系統。分子光譜的所謂"先分離"(predissociation)現象及原子核的α-衰變現象，皆組態交互作用(與下文之自電離及 Auger 效應相似)之例也。

(1) 雙激起態——自電離 (doubly excited state, auto-ionization)

爲確定及明晰計，玆考慮一個氦原子。

通常的激起態，爲 $1sns\,^1S$, ^3S, $1snp\,^1P$, ^3P; $1nnd\,^1D$, ^3D; $1snf\,^1F$, ^2F, …等，一電子在 $1s$ 態，其他一電子在激起態當 $n\to\infty$，則氦原子接近游離態 $H^{2+}1s^2S$。

設兩個電子皆在激起態，如 $2s2s\,^1S$; $2sns\,^1S$, ^3S, $n\geq 3$; $2snp\,^1P$, ^3P; $2snd\ ^1D$, ^3D, $n\geq 3$; $2p^2\ ^3P$, ^1D, ^1S; $2pns\ ^1P$, ^3P, $n\geq 3$; $2pnp\ ^3D$, ^3P, ^3S, ^1D, ^1P, ^1S; 等，此等態稱爲雙激起態。

這些雙激起態的能，皆高於 He 的第一游離極限 $He^{+2}S$。

$$E(He^+1s)=-\frac{2^2Rh_c}{1} \tag{IX-166}$$

玆以最簡易的 Ritz 變分法（第 3 (2) 節），計算 $E(He\ 2s^2\ ^1S)$ 之近似值。試取歸一化的波函數如下：

$$1s^2\ ^1S:\quad \Psi_1(r_1, r_2)=\frac{1}{\sqrt{4}}\pi\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)\chi^a$$

$$2s^2\ ^1S:\quad \Psi_2(r_1, r_2)=\frac{1}{\sqrt{4}}\pi\phi_2(r_1)\phi_2(r_2)\chi^a$$

(IX-167)

$$\phi_1(r)=\left(\frac{\alpha}{a}\right)^{3/3}e^{-\alpha r/a}$$

$$\phi_2(r)=\left(\frac{12\beta^2}{\alpha^2-\alpha\beta+\beta^2}\right)^{1/2}\left(\frac{\beta}{a}\right)^{3/2}e^{-\frac{\beta r}{a}}\left(1-\frac{\alpha+\beta}{3a}r\right)$$

如是則

$$\iint\Psi_2^*\Psi_1 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2=0。 \tag{IX-168}$$

α 之值，按 (73)，爲 $\alpha=2-\frac{5}{16}$，β 之值則由變分法定之

$$E(\beta)=\int\Psi_2^* H\Psi_2 d\boldsymbol{r}_2 \tag{IX-169}$$

$$\frac{\partial E(\beta)}{\partial \beta}=0。\qquad \text{(IX-170)}$$

此項計算頗冗長（見作者1936年 Philosophical Mag. **22**, 837, 文），更簡單的近似計算，乃於（167）式中取

$$\phi_2(r)=2\left(\frac{\alpha}{2a}\right)^{3/2}e^{-\frac{\alpha r}{2a}}\left(1-\frac{\alpha r}{2a}\right)\qquad \text{(IX-171)}$$

乃得

$$E(2s^2\ {}^1S)=-1.414Rhc\qquad \text{(IX-172)}$$

此能在 He 的電離態 $He^+1s\ {}^2S, E=-4Rhc$，之上（見（123）式）。換言之，He 在雙激起態，如 $2s^2$，之能，足够使 He 原子自行電離，

$$He(2s^2\ {}^1S)\longrightarrow He^+(1s\ {}^2S)+1s\ \text{電子},\qquad \text{(IX-173)}$$

射出的電子，其動能為

$$E(2s^2\ {}^1S)-E(1s\ {}^2S)=-1.414-(-4.000)$$
$$=2.586\,Rhc\qquad \text{(IX-174)}$$

此自電離（auto-ionization）的幾率，可從下觀點計算之。

（173）式的自電離過程，可視為由He原子的態 $2s^2\ {}^1S$，經兩個電子間的作用$\frac{e^2}{r_{12}}$的“微擾”，躍遷至 He 原子的態 $1sks\ {}^1S$（連續譜的），ks 表示一個角動量為零（$l=0$）而係有連續譜函數(continuous spectrum wave function)的電子。按第七章（VII-21）式，此過程的幾率乃係（每秒）

$$P=\frac{2\pi}{\hbar}\left|<2s^2\ {}^1S\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|1sks\ {}^1S>\right|^2\rho(E_k)$$

(IX-175)

由於這自電離，$2s^2$ 態的生命期 (lifetime) τ 乃*

$$\tau \simeq \frac{1}{P} \tag{IX-176}$$

按 Heisenberg 的測不準原理**，如時間的不準確額爲 Δt，則能的準確額爲 $\Delta E \simeq \frac{h}{\Delta t}$。玆態的生命期爲 τ，卽 $\Delta t \cong \tau$，故態之能的準確度爲

$$\Delta E \simeq \frac{h}{\tau} = hP, \tag{IX-177}$$

換言之，$2s^2\ {}^1S$ 態的能，有一寬度 (width) hP，應可由光譜線（如 $1s2p\,{}^1P—2s^2\,{}^1S$）的寬度察得之

早在1935-1941年間，作者曾計算氦原子的雙激起態，如 $2s^2$，$2s3s$，$2p^2$，$2p2s$…等，及自電離的幾率 P，態的寬度等問題。自電離，按（122）式，係組態交互作用的一例。凡滿足選擇定則 (i)，(ii) 的雙激起態，計算的 P，皆約爲

$$P \simeq 10^{14} - 10^{15}/秒 \tag{IX-178}$$

按（134）式，則態的寬度，約爲 0.1－1.0 電子伏 (*e.v.*)。此值似甚大。氦的遠紫外光譜，於波長300$\AA$ 區域，有三數光譜線，作者按雙激起態能的計算，鑑定爲由雙激起態⟷單激起態的躍遷，惟這些線並未顯示有上述的寬度。故引起對上述的微擾理論（如（175）式）的正確性的疑問。

1949年作者對 Be 原子的雙激起態，曾作同上的計算，所得

---

* 由於其他的躍遷幾率 P 如輻射的躍遷 $2s^2\ {}^1S \to 1snp\,{}^1P$ 等，此生命期應爲 $\tau \simeq \frac{1}{\sum P_i}$。

** 見第四章（IV-22）式。

的自電離幾率P，亦略如（178）式，其光譜線之與這些雙激起態有關者，亦無計算所得的寬度。故問題乃顯係一有趣味的。我們先檢討微擾理論（175）式。

設將 Hamiltonian H

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{r_{12}}$$

(IX-179)

寫成下式

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-(Z-\sigma)e^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+e^2\left(\frac{1}{r_{12}}-\frac{\sigma}{r_1}-\frac{\sigma}{r_2}\right)$$

(IX-180)

σ 乃屏蔽 (screening) 參數$\left(\sigma=\frac{5}{16},\right.$ 見（IX-73）式的簡單計算)。玆以前二項爲未微擾的 Hamiltonian H'_0

$$\Psi(r_1,r_2)=\phi_{nlm_l}(Z\text{-}\sigma,r_1)\phi_{n'l'm_l'}(Z\text{-}\sigma,r_2)\pm(1,2)\text{互換項},$$

(IX-181)

ϕ 乃原子核電荷$(Z\text{-}\sigma)e$ 的氫波函數。故（175）式乃成

$$P=\frac{2\pi}{\hbar}\left|<\Psi_n\left|\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2\sigma}{r_1}-\frac{e^2\sigma}{r_2}\right||\Psi_k>\right|^2\rho_k(E_k),$$

(IX-182)

換言之，由於原來$\frac{e^2}{r_{12}}$之一部值已入 H_0，故此矩陣元素之值應減小。

惟由此觀點，乃有下述的基本問題：P之值，顯與將H的晝分形式有關；如繼續的覓取 H_0'，使微擾 H_1' 繼續減低，則P將

無定値而趨近零。換言之，這將無法得一與實驗觀察到的能態寬度 ΔE 相當之 P值！*這樣的不確定性 (ambiguity)，是不應有的。

我們回到本節首段的理論出發點。我們用 H_0

$$H_0=-\frac{h^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \qquad \text{(IX-183)}$$

〔或 (180) 式的首二項 $H_0'(Z-\sigma)$〕的本徵態

$$\phi_{nl}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{n'l'}(\boldsymbol{r}_2) \qquad \text{(IX-184)}$$

計算 $H_1=\dfrac{e^2}{r_{12}}$〔或 H_0' 的本徵態如 (171) 等〕。在 (184) 表象，乃有“穩定”的雙激態如

$$2s^2\ {}^1S \qquad \text{(IX-185)}$$

與連續譜的

$$1sks\ {}^1S \qquad \text{(IX-186)}$$

的簡併情形。按第五章第 2 節，如 (185)，(186) 的簡併態，嚴格言之，態函數應是二者的線性重疊

$$\boldsymbol{\Psi}_i=a_i\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{2s}(\boldsymbol{r}_2)+b_i[\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{ks}(\boldsymbol{r}_2)+\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_2)\phi_{ks}(\boldsymbol{r}_1)]。 \qquad \text{(IX-187)}$$

使

$$<\boldsymbol{\Psi}_i|H_1(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)|\boldsymbol{\Psi}_j>=0。 \qquad \text{(IX-188)}$$

$\boldsymbol{\Psi}_i(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$的性質，是兼穩定態 ($|\boldsymbol{\Psi}_i|^2\to0$ 當 r_1 或 $r_2\to\infty$) 及連續態 ($|\boldsymbol{\Psi}_i|^2\to$有限值，當 r_1 或 $r_2\to\infty$) 而有之，換言之，

* 上述的計算及討論，見作者於 Chinese J. Physics, 2, 117 (1936)；Physical Review 66, 291 (1944)；Canadian J Research 28, 542 (1950)。

Ψ_i 是與通常的態甚不同的。

下圖中，我們試着表示 He 原子的能態譜。基態爲 $1s^{2}\,{}^1S$。單激起態有 $1sns\,{}^1S,\ {}^3S;1snp\,{}^1P,\ {}^3P;1snd\,{}^1D,\ {}^3D,\cdots$等。這些“系”(series)的極限爲 $1s\infty s\,{}^1S,{}^3S,1s\infty p\,{}^1P,{}^3P,$ 等，其能皆同爲 He^+的基態 $1s\ {}^2S$ 的能。

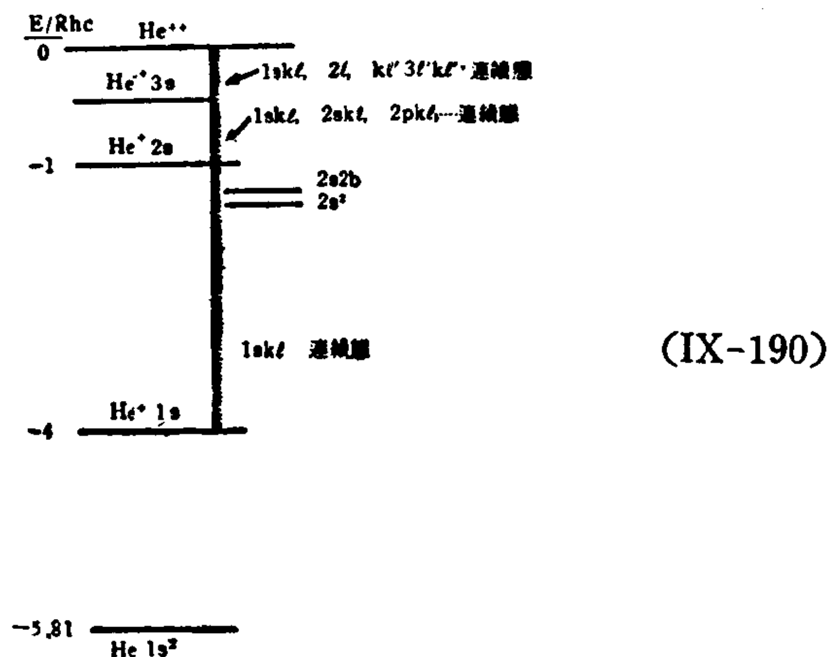
較 $1s\ {}^2S$ 態能高的態，是連續態，如 $1sks\,{}^1S,\ {}^3S;1skp\,{}^1P,{}^3P,$ $1skd\,{}^1D,{}^3D$ 等，代表一個電子在1s態，另一則非穩定態而在連續譜 $ks,kp,kd,\cdots,$ 視角動量 $l=0,1,r,\cdots$而定 （kl 相當於古典力學中的雙曲線（hyperbolic）軌道)。

在 $1skl\ {}^1L,{}^3L,l=0,1,2,\cdots,$ 的連續態區域中，在某些能值處，（相當於（184)，（185）的表象中的雙激起“穩定態”如 $2s^2\ {}^1S,2p^2\ {}^3P,{}^1D,{}^1S$ 等)，態函數有奇異的性質，即是由純連續譜的性質，滲有“穩定態”的性質如（187）式下所述。換言之，在He的能態譜中，態函數的連續譜中，嵌有（無數的）Ψ_i 性質的函數（187式)。

故自電離的微擾理論（組態交互作用)，祇可視爲一初淺的觀點；這個問題的眞正理論，是（31）式的

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1{}^2+\nabla_2{}^2)-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{r_{12}} \tag{IX-189}$$

算符的本徵值及本徵函數的問題。但簡單如（189)，這個數學問題，還是未得正確解的。



(IX-190)

(2) Auger 效應

此現象及其物理的解釋，已見本書第二册量子論與原子結構，乙部第十一章。玆祇述此問題在量子力學中的處理及計算。

設一原子，經X線的射入，使其射出k殼層（卽$1s$）兩個電子之一，故原滿殼層之 $1s^2$ 組態，乃空一個電子而成 $1s$。此"激起態"稱爲K態。設L殼層（$n=2$）的 $2p^6$ 電子中之一，躍遷至K層（卽 $2p\to1s$），通常的此躍遷的能$E(k)-E(L_{\rm II,III})$，以輻射$h\nu$放出，此卽該原子之 K-線。

惟 $2p\to1s$ 或 $2s\to1s$ 躍遷的能，大於將另一$2p$ 或 $2s$ 電子踢出原子外所需之能。故 $1s2s^22p^6\cdots$組態的能，與"$1s^22s2p^5$+Auger 電子"態相等，亦與"$1s^22p^6$+Auger 電子"，"$1s^22s2p^63s$+Auer電子"，…，相等。由 $1s2s^2\cdots$態躍遷至 $1s^2$+Auger 電子，

與"自電離"躍遷，不僅相似，且係同一的物理性質。從"微擾"的觀點，Auger 效應與自電離皆是由於兩個同能量的組態間的"微擾"的矩陣元素而生的躍遷。Auger 效應的躍遷幾率爲（每秒）

$$P=\frac{2\pi}{\hbar}\left|<1s2s^2\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|1s^2ks>\right|^2\rho(E_k)\qquad\text{(IX-191)}$$

或

$$=\frac{2\pi}{\hbar}\left|<1s2s^22p^6\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|1s^22s^22p^4ks>\right|^2\rho(E_k)，等。\qquad\text{(IX-192)}$$

Auger 效應，遵守與自電離相同之選擇定則，見 6 (1)節前的 (i)，(ii)，(iii)。

(3) ^{1}L 與 ^{3}L 態能的異常位置

$nsn'l$ 組態的 $^1L, ^3L$ 的能，按 Slater 氏的近似法，^1L 態高於 ^3L，

$$E(^1L)-E(^3L)=\frac{2}{2l+1}G^{(l)}(ns, n'l)\qquad\text{(IX-193)}$$

見 (IX-139) 式。例如 $nsn'd$ 之 $^1D, ^3D$,

$$E(^1D)-E(^3D)=\frac{2}{5}G^{(2)}(ns, n'd)\qquad\text{(IX-194)}$$

惟有若干二電子原子，其相對位置顛倒的。如 Mg，由其光譜分析*，

MgI，$3s3d$: $E(^1D)-E(^3D)=-1,550\ cm^{-1}$。

* 見下文第十章 (X-71) 表。

(IX-195)

此現象之解釋如下。以Mg爲具體的例。設考慮一雙激起的組態 $1s^2 2s^2 2p^6 3p^2$，其 (L,S) 態爲 ^3P, ^1D, ^1S 此 ^1D 態與 $1s^2 2s^2 2p^6 3s3d\,^1D$ 之矩陣元素不等於0，

$$<3s3d\,^1D\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|3p^2\,^1D>\neq 0。\qquad \text{(IX-196)}$$

故二態有組態交互作用，其矩陣爲

$$\begin{array}{c|cc} & 3snd\cdot{}^1D & 3p^2\;{}^1D \\ \hline 3snd\;{}^1D & F^{(0)}(3s,3d)+\frac{1}{5}F^{(2)}(3s,3d)-E^{(1)} & <3snd\;{}^1D\left|\frac{e^2}{r_{11}}\right|3p^2\;{}^1D> \\ 3p^2\;{}^1D & <3snd\;{}^1D\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|3p^2\;{}^1D> & F^{(0)}(3p,3p)+\frac{1}{25}F^{(2)}(3p,3p)-E^{(1)} \end{array} \qquad \text{(IX-197)}$$

此方程式的二根，係一低於 $3s3d\;{}^1D$，而一高於 $3p^2\;{}^1D$，見下章 (X-77) 圖。這可引致 (195) 式倒置的結果。

由 (196) 式，此組態交互作用所遵守的選擇定則，與自電離的相同。(見本節 (1) 前　)

7. 二電子原子 Hamiltonian 的本徵譜

本章前數節曾述

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1{}^2+\nabla_2{}^2)-Ze^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r^2}\right)+\frac{e^2}{r_{12}}$$

(IX-198)

或以原子的單位，寫成下式

$$H=-\frac{1}{2}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-2Z\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{2}{r_{12}}$$

(IX-199)

的本徵值近似解法，及由組態的近似表象所引致的問題，如自電離的幾率等。前節（於（182）式下文）曾指出若干微擾論方法應用於這幾率問題在觀念上的困難，皆可溯源於第（198）式的H的本徵譜（本徵值及本徵函數）的性質的問題。本節將更提出與此有關的另一問題，即：如視（198）或（199）式中的Z爲一可變的參數，則當使Z值由任何大於1變爲1時，

$$Z=1+\epsilon,\quad 0\leq\epsilon, \tag{IX-200}$$

H的本徵譜性質的改變係如何。

我們已知 $Z=2, 3, 4, \cdots$時（相當於 $He, L_i^+, B_e^{++}\cdots$），$H$有無限數的"分離"(discrete)能態（如$1snl\ {}^1L, {}^3L, n=2, 3, \cdots, l=0, 1, 2, \cdots$），其限極爲 $1s\ {}^2S$（相當於 $He^+, L_i^{++}, Be^{+++}, \cdots$離子的基態)。

現使上式之ϵ，作連續的變換，我們不難證明下一結論；無論ϵ如何的接近0，祇要$\epsilon>0$，則H仍保有上述的無限數的分離態 $1snl\ {}^1L, {}^3L$，雖則各態漸趨密集於 $1s\ {}^2S$ 限極下*。

茲考慮 $\epsilon=0(Z=1)$。此相當於氫的負離子H^-，按 (Hyllc-

---

* 此結論的論據如下：設 $Z=1+\epsilon$，$\epsilon>0$，則以 $1snl$ 組態中的 nl 電子言，即使 $1s$ 電子對其作了完全的屛蔽，nl 所感受之電場仍爲$-\frac{\epsilon e^2}{r}$，故 nl 仍一如在 coulomb 場的有無限數的 n, l 態。此論據於 $\epsilon>0$ 時皆有效。

raas, Chandrasekhar 及作者的計算，已知H^-有穩定的 $1s^2\ ^1S$ 態的存在，而無 $1s2s\ ^3S$（更無 $1s2s\ ^1S$ 及其他 $1snl$ 態）。雖謂變分法未得 $1s2s\ ^3S$，未能作無穩定的 $1s2s\ ^3S$ 態的證明，但H^-祇有一個穩定 $1s^2\ ^1S$ 態的徵象似甚强。

由此似可得下結論，如視H的本徵譜係參數 Z 的函數，則 $Z=1$ 係一奇異點。$\epsilon=0$ 時，一個有無限數的“分離”，（穩定）態的本徵譜，變爲祇有一個穩定態的譜。

此是一個極有趣而極難謹嚴的證明的數學問題。（略見作者1953年 Physical Review **89**, 629一文）

附錄甲

(見本章第 3 節, (51), (54), (55) 式)

I. (IX-51) 式的積分, 見 Gaunt, Transactions of Royal Society (London) ***A228***, 151 (1929), 文。(見 Condon-Shortley 書, Theory of Atomic Spectra)

$$\int_0^{\pi} \Theta_{lm}\Theta_{l'm'}\Theta_{l'',\,m+m'}\sin\theta d\theta,\quad m\geq 0,\quad m'\geq 0, \tag{IXA-1}$$

積分, 祇於滿足下條件時不等於零:

(i) $l+l'+l''=$ 偶整數 $=2g$ (IX-2)

(ii) $|l'-l''|\leq l\leq|l'+l''|$, 及 l, l', l'' 的輪換式

其值爲

$$\frac{(-1)^{g-l-m'}(2g-2l')!g!}{(g-l)!(g-l')!(g-l'')!(2g+1)!}$$
$$\times\left[\frac{(2l+1)(2l'+1)(2l''+1)(l''-m-m')!(l+m)!}{2(l''+m+m')!(l-m)!}\times(l'+m')!(l'-m')!\right]^{1/2}$$
$$\times\sum_t(-1)^t\frac{(l''+m+m'+t)!(l+l'-m-m'-t)!}{t!(l''-m-m'-t)!(l-l'+m+m'+t)!(l'-m'-t)!} \tag{IXA-3}$$

此式對 t 之和, 乃所有 t, 使各階乘積 ! 皆有意義的。

II. 下積分（P_k 係未歸一化的 Legendre 係數）

$$C_{\lambda\mu\nu}\equiv\int_0^{\pi}P_\lambda(\cos\theta)P_\mu(\cos\theta)P_\nu(\cos\theta)\sin\theta d\theta。$$

(IXA-4)

祇當 (i) $\lambda+\mu+\nu=$偶整數$\equiv 2g$

(ii) $|\lambda-\nu|\leq\mu\leq|\lambda+\mu|$ 及 λ, μ, ν 輪換式　　(IXA-5)

時，$C_{\lambda\mu\nu}\neq 0$，

$$C_{\lambda\mu\nu}=\frac{2(g!)^2(\lambda+\mu-\nu)!(\mu+\nu-\lambda)!(\nu+\lambda-\mu)!}{(2g+1)![(g-\lambda)!(g-\mu)!(g-\nu)!]^2}$$

(IXA-6)

按 (51) 式，$c^{(k)}(l, m; l'm')$的定義，由 (IXA-4) 得見

$$C_{\lambda\mu\nu}=\frac{2c^{(\lambda)}(\mu, 0; \nu, 0)}{\sqrt{(2\mu+1)(2\nu+1)}}\qquad\text{(IXA-7)}$$

$$C_{000}=2,\qquad C_{110}=\frac{2}{3},\quad C_{112}=\frac{4}{15}$$

III. (IX-54) 式的 $a^k(lm; l'm')$。

$$a^k(lm; l'm')=\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\int_0^{\pi}(P_l{}^m)^2P_k^0\sin\theta d\theta$$

$$\times\frac{2l'+1}{2}\frac{(l'-|m'|)!}{(l'+|m'|)!}\int_0^{\pi}(P_{l'}^{m'})^2P_k^0\sin\theta d\theta$$

(IXA-8)

此 a^k 有下特性

$$\frac{1}{2l'+1}\sum_{m'=-l'}^{l'}a^k(lm; l'm')=\delta_{k0}\qquad\text{(IXA-9)}$$

電子	l	l'	m	m'	$a^{(0)}$	$a^{(2)}$	$a^{(4)}$
s, s	0	0	0	0	1	0	0
s, p	0	1	0	±1	1	0	0
	0	1	0	0	1	0	0
p, p	1	1	±1	±1	1	1/25	0
	1	1	±1	0	1	$-2/25$	0
	1	1	0	0	1	4/25	0
s, d	0	2	0	±2	1	0	0
	0	2	0	±1	1	0	0
	0	2	0	0	1	0	0
p, d	1	2	±1	±2	1	2/35	0
	1	2	±1	±1	1	$-1/35$	0
	1	2	±1	0	1	$-2/35$	0
	1	2	0	±2	3	$-4/35$	0
	1	2	0	±1	1	2/35	0
	1	2	0	0	1	4/35	0

(IXA-10)

(IXA-10) 表中 m, m' 乃 m_l, m_l'，其±號可任意用。

IV．(IXA-55) 的 $b^k(lm;l'm')$。

$$b^k(lm;l'm')=\frac{(k-|m-m'|)!(2l+1)(l-|m'|)!}{(k+|m-m'|)!2(l+|m|)!}$$

$$\times\frac{(2l'+1)(l'-|m'|)!}{2(l'+|m'|)!}$$

$$\times\left[\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} P_k^{|m-m'|}\sin\theta\, d\theta\right]^2 \qquad \text{(IXA-11)}$$

電子	l	l'	m	m'	$b^{(0)}$	$b^{(1)}$	$b^{(2)}$	$b^{(3)}$	$b^{(4)}$
s, s	0	0	0	0	1	0	0	0	0
s, p	0	1	0	±1	0	1/3	0	0	0
	0	1	0	0	0	1/3	0	0	0
p, p	1	1	±1	±1	1	0	1/25	0	0
	1	1	±1	0	0	0	3/25	0	0
	1	1	±1	∓1	0	0	6/25	0	0
	1	1	0	0	1	0	4/25	0	0
s, d	0	2	0	±2	0	0	1/5	0	0
	0	2	0	±1	0	0	1/5	0	0
	0	2	0	0	0	0	1/5	0	0
p, d	1	2	±1	±2	0	6/15	0	3/245	0
	1	2	±1	±1	0	3/15	0	9/245	0
	1	2	±1	0	0	1/15	0	18/245	0
	1	2	±1	∓1	0	0	0	30/245	0
	1	2	±1	∓2	0	0	0	45/245	0
	1	2	0	±2	0	0	0	15/245	0
	1	2	0	±1	0	3/15	0	24/245	0
	1	2	0	0	0	4/15	0	27/245	0

(IXA-12)

(IXA-12) 表中 m, m' 下之 ±1, ±1, 須同時（同一行）的用。

附錄乙

第 6,(1) 節: 雙激起態——自電離

本章第 6,(1) 節曾討論用微擾理論法研算氦原子的双激起態和自電離機率問題時所遇的困難，這個問題，Feshach 氏曾從散射的觀點討論之，本將畧述該法*。

玆取一氦原子的離子 He^+，其基態爲 $He^+(1s)$，其激起態爲 $2s$，$2p$; $3p, 3d$; $\cdots$，見 (190) 圖，能量以 He^{++} 態爲 0; 基態 $1s$ 之能爲 E_1 ($E_1<0$, $E_1=-4Rhc$); 激起態 $2s, 2p$ 之能爲 E_2 ($E_2=-Rhc$); $3s, 3p, 3d$ 之能爲 E_3 ($E_3=-\frac{4}{9}Rhc$) 等。

設一電子，其 (在遠離 He^+ 時) 動能爲 E_K，$E_K>0$，被一個基態的 He^+ 散射，爲叙述確定計，我們假定此碰撞系統的總能 $E(>0)$，係畧低於 He^+ 的 $2s$ (及 $2p$) 態

$$E_1<E=E_1+E_K\lesssim E_2 \tag{IXB-1}$$

見 (190) 圖，假設 E 約略等於双激起態 $2s\,2s$。

由於 $E<E_2$，當射入的電子經碰撞後復遠離 He^+ (下稱爲靶); 靶的能態，不可能高於 $2s$ (與 $2p$ 同)。故高於 E 的靶態，稱爲封閉道 (closed channel); 低於 E 的靶態稱爲開放道 (open

---

* H. Feshbach 理論，見其 Annals of physics, 5, 537 (1958); 19, 287 (1962) 二文。本節係鍾光祖所作，作者特此致謝。

channel)。

現考慮彈性碰撞的能量範圍。玆定義數個投影算符(projection operator)。

使 $\phi_{1s}(1)$ 代電子"1"在 He^+ 的基態 1s 的波函數,

$$P_{1s}(1)\equiv|\phi_{1s}(1)><\phi_{1s}(1)| \qquad \text{(IXB-2)}$$

乃一將任意態投影於 $|\phi(1)>$ 態的算符，故

$$1-P_{1s}(1) \qquad \text{(IXB-2a)}$$

乃由一任意態取去含 $|\phi_{1s}(1)>$ 態部分的算符。$1-P_{1s}(2)$ 同此。玆定義

$$Q=(1-P_{1s}(1))\ (1-P_{1s}(2)), \qquad \text{(IXB-3)}$$

$$P=1-Q \qquad \text{(IXB-4)}$$

由此定義，得見 P, Q 符合投影算符的關係:

$$Q^2=Q \qquad \text{(IXB-5)}$$

$$PQ=0 \qquad \text{(IX-6)}$$

$$P^2=P \qquad \text{(IX-7)}$$

玆使 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ 爲氦原子 Schrödinger 方程式在散射問題中的解。設 $\phi(\boldsymbol{r}_1)$ 係電子"1"在遠離 He^+ 處的波函數漸近式(asymptotic form)。由 (3), (4), 得

$$Q\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)=0,\ 當\ \mathbf{r}_1\ 或\ \mathbf{r}_2\to\infty, \qquad \text{(IX-8)}$$

$$P\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)_{r_1\to\infty}=\phi_{1s}(\boldsymbol{r}_2)\phi(\boldsymbol{r}_1) \qquad \text{(IX-9)}$$

故Q的意義係封閉道投影算符，P則爲開放道投影算符。由(4), Schrödinger 方程式可表以下式

$$(H-E)(P+Q)\Psi=0 \tag{IX-10}$$

由左先後乘以 P, Q, 更由 (6), (7), 即得

$$(PHP-E)P\Psi=-PHQ\Psi \tag{IX-11}$$

$$(QHQ-E)Q\Psi=-QHP\Psi \tag{IX-12}$$

以 (12) 代入(11), 即得*

$$\left(PHP-PHQ\frac{1}{QHQ-E}QHP-E\right)P\Psi=0 \tag{IX-13}$$

$P\Psi$ 含有 $r_1\to\infty$ 時的 $\phi(r_1)$ 波函數 (即散射波函數的相移 (phase shift) 的資料), 故由之可獲得碰撞截面積。由 (13) 的積分算符, 得見如 QHQ 有一本徵值爲 ϵ_n, 則當 $E(=E_1+E_K)$ 時, 將有一種共振情形, 相移值會有近於 π 的改變, 碰撞截面積亦有相應的大變。

由於前述的 Q 的意義, QHQ 的最低本徵值, 必相當於 He $2s2s\ {}^1S$ 態。故 $2ss2s\ {}^1S$ 双激態, 乃碰撞中的最低共振態。一個入射的電子"a", 於激起靶態至一個高於 E 能的態時, a 自身的能量, 必降爲負值, 換言之, 暫時呈現穩定 (bound) 態的性質。

惟眞正的共振, 並不發生在 QHQ 的本徵值 ϵ_n, 而係在 $\epsilon_n+\triangle_n$, $\triangle_n$ 爲一微差。理由如下。

設 ϵ_n ϕ_n 爲 QHQ 的本徵值及本徵函數。茲定義兩個新算符

$$Q'=\phi_n><\phi_n| \tag{IX-14}$$

$$P'=1-Q' \tag{IX-15}$$

---

* (13) 式乃係積分方程式, 見第七章第6節。

Schrödinger 方程式可寫成下式

$$(\epsilon_n - E)Q'\Psi = -Q'HP'\Psi \qquad \text{(IX-16)}$$

$$(PHP' - E)P'\Psi = -P'HQ'\Psi \qquad \text{(IX-17)}$$

（16）式可改寫爲

$$Q'\Psi = \Lambda_n \phi_n \qquad \text{(IX-18)}$$

$$\Lambda_n = \frac{<\phi_n|H|P'\Psi>}{E - \epsilon_n} \qquad \text{(IX-19)}$$

以（18）代入（17），乃得

$$(E - P'HP')P'\Psi = \Lambda_n P'H\phi_n \qquad \text{(IX-20)}$$

使 $\Psi_0^{(+)}$ 爲

$$(E - P'HP')P'\Psi = 0$$

之解。則（20）式之解爲

$$P'\Psi = \Psi_0^{(+)} + \Lambda_n \frac{1}{E - P'HP'} P'H\phi_n \qquad \text{(IX-21)}$$

此（21）代入（19），則得 Λ_n

$$\Lambda_n = \frac{<\phi_n|H|\Psi_0^{(+)}>}{E - \epsilon_n - <\phi_n|HP'\frac{1}{E - P'HP'}P'H|\phi_n>} \qquad \text{(IX-22)}$$

由（18）及（21），

$$\Psi = P'\Psi + Q'\Psi$$

$$= \Psi_0^{(+)} + \Lambda_n \frac{1}{E - P'HP'} P'H\ \phi_n + \Lambda_n \phi_n \qquad \text{(IX-23)}$$

此式右方第一項爲不包含 ϕ_n 影響的本底（background continuum），第三項爲双激起態的貢獻， 第二項乃双激起態與本底的交互作用。

茲定義

$$\Gamma_n=2\pi|<\phi_n|H|\Psi_{0}^{(+)}>|^2 \tag{IX-24}$$

$$\triangle_n=P\int\frac{|<\phi_n|H|\Psi_{\epsilon}^{(+)}>|^2}{\epsilon-E}d\epsilon \tag{IX-25}$$

P 乃取主值積分之意。第（22）式乃可表以

$$A_n=\frac{\sqrt{\frac{1}{2\pi}\Gamma_n}}{E-\epsilon_n-\triangle_n+\frac{i}{2}\Gamma_n} \tag{IX-26}$$

（23）式成

$$\Psi=e^{-i\beta}\Big[\cos\beta\ \Psi_{0}^{(+)}+\frac{\sin\beta}{\pi<\Psi_{0}^{(+)}|H|\phi_n>}\times\Big\{P\int\Psi_{\epsilon}^{(+)}\frac{<\Psi_{\epsilon}^{(+)}|H|\phi_n>}{E-\epsilon}d\epsilon+\phi_n\Big\}\Big] \tag{IX-27}$$

$$\beta=\tan^{-1}\frac{\Gamma_n/2}{E-\epsilon_n-\triangle_n} \tag{IX-28}$$

由（26），（27），（28），得見眞正的共振能實係

$$E=\epsilon_n+\triangle_n \tag{IX-29}$$

其共振寬度係

$$\Gamma_n$$

由（14），（18），（26），

$$|A_n|^2=|<\phi_n|\Psi>|^2 \tag{IX-30}$$

$$=\frac{\frac{1}{2\pi}\Gamma_n}{(E-\epsilon_n-\triangle_n)^2+\frac{1}{4}\Gamma_n^2} \tag{IX-30a}$$

(11)，(12) 式可藉電子計算機得甚佳的近似解。$\Psi_0^{(+)}$ 及 ϕ_n 亦可得準確解。故由 (24)，可積分得 Γ_n。

由 (30) 積分，更由 (30a) 得 $\triangle_n$，通常 $\triangle_n$ 之值是極小的。

由上述的方法，可得甚準確的結果。以應用於氫負離子 H^- 爲例:

H^-: $2s2s\ ^1S$, $E=9.5569$ e.v. (用簡單變分函數)

$=9.55735$ e.v. (用 Hylleraas 函數)

$=9.558\pm0.01$ e.v. (實際結果)

$\Gamma=0.047$ e.v. (理論結果)

=實驗値同上

生命期$\simeq10^{-14}$ 秒

習題

1. 求一個電子組態爲 np^4 的$[L, S]$-耦合態；並求各態的能，如 (IX-119) 式的，以 Slater 積分$F^{(0)}$，$F^{(2)}$表之。

2. 求電子組態 np^5 的(L, S)-耦合態；並其能的式（以 $F^{(0)}$，$F^{(2)}$ 表之)。

3. np^5 之 ^2P 與 np 之 ^2P，二者的自旋-軌道交互作用（微細結構）的差別爲何？其故安在？

4. 如以 Slater-Ritz 法計算 $1s2s$ ^3S 的能，使 $1s, 2s$ 的波函數爲 ϕ_{1s}, Ψ_{2s}。證明此計算的結果，與試用之 Ψ_{2s} 是否與試用之 ϕ_{1s} 正交無關。如計算 $1s2s$ ^1S，則有何不同處？其故何在？

5. 取氦原子。試用 (IX-167) 式的 ϕ_{1s}, ϕ_{2s}，計算電子組態 $1s2s^2$ ^2S 的能，$E(1s2s^2\ ^2S)$。以此與電子組態 $2s^2$ ^1S 的能 $E(2s^2\ ^1S)$比較之。其意義爲何？

第十章

多電子的原子

第九章述二電子的原子。除 Hylleraas 方法外，其他的方法的共同出發點，皆係以單個電子波函數的乘積，表原子的波函數（這包括 Slater 法（IX-44），及 Hartree-Fock 法（IX-76,77）式）。

本章將申展上章的理論及計算方法至多電子的原子。

1. Slater 法

使單個電子的波函數爲

$$\Psi_a(i) \equiv \phi_n(\boldsymbol{r}_i)\chi_{m_s}(\boldsymbol{\sigma}_i) \equiv \phi_{nlm_l}(\boldsymbol{r}_i)\chi_{m_s}(\sigma_i) \tag{X-1}$$

假設N電子的原子的波函數可以N個 $\Psi_a(i)$ 的乘積的重疊表之

$$\Psi(1, 2, \cdots N) = \sum(-1)^P \Psi_a(1)\Psi_b(2)\cdots\Psi_N(N) \tag{X-2}$$

此 $(-1)^P$ 符號代表其値爲$\begin{pmatrix}+\\-\end{pmatrix}$，如式中 $\Psi_a(1)\Psi_b(2)\cdots\Psi_N(N)$ 的電子座標1, 2, 3, …，作兩個對換$\begin{pmatrix}\text{偶}\\\text{奇}\end{pmatrix}$數次；如

$$\Psi_a(1)\Psi_b(2)\Psi_c(3)\cdots\Psi_N(N) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)\Psi_c(3)\cdots\Psi_N(N) + \Psi_a(2)\Psi_b(3)\Psi_c(1)\cdots\Psi_N(r) \tag{X-3}$$

如是定義之 $\Psi(1, 2, \cdots N)$， 對任何兩個電子的對換， 有反對稱性，故滿足第八章的基本假定（Pauli 排斥原則）。

第（2）式可寫成行列式如下

$$\Psi(1, 2, \cdots N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(2)\cdots\Psi_a(N) \\ \Psi_b(1) & \Psi_b(2)\cdots\Psi_b(N) \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2)\cdots\Psi_N(N) \end{vmatrix} \tag{X-4}$$

(1) (L, S)-態之能

設電子自旋作用，可先略去不計。故

$$H=\sum_{i=1}^{N} H_0(i)+\sum_{1\leq i<j}^{N} H_0(i, j), \tag{X-5}$$

$$H_0(i)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_i^2-Ze^2\frac{1}{r_i}, \tag{X-6}$$

$$H_0(i, j)=\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{X-7}$$

玆計算

$$E=\int\Psi^*(1, 2, \cdots, N)H\Psi(1, 2, \cdots, N)d\tau_1\cdots d\tau_N \tag{X-8}$$

以（4）代入此積分，其 $\sum H_0(i)$部分甚易得;

$$\int\Psi^*\sum H_0(i)\Psi d\tau_1\cdots d\tau_N=E_a^0+E_b^0+\cdots E_N^0 \tag{X-9}$$

因
$$(H_0(i)-E_a^0)\phi_a(i)=0, \tag{X-10}$$

各 $\phi\chi$ 又正交

$$\int \Psi_a^*(i)\Psi_b(i)d\tau_i=\delta_{ab}, \tag{X-11}$$

第（8）式積分之$\frac{e^2}{r_{ij}}$部分，由於（11）正交關係，祇有如下的

$$\int \Psi_a^*(1)\Psi_b^*(2)\Psi_p^*(3)\cdots\Psi_N^*(N)\frac{e^2}{r_{12}}\Psi_c(1)\Psi_d(2)\Psi_p(3)\cdots \Psi_N(N)d\tau_1\cdots d\tau_N$$

$$=\int \Psi_a^*(1)\Psi_b^*(2)\frac{e^2}{r_{12}}\Psi_c(1)\Psi_d(2)d\tau_1\, d\tau\neq 0 \tag{X-12a}$$

$$\equiv e^2\left\langle a, b\left|\frac{1}{r_{12}}\right|c, d\right\rangle \tag{X-12b}$$

玆設用下符號

$$\Psi_a(i)\equiv\phi_{n_i,l_i,m_{l_i}}(r_i)\chi_{m_s^a}(i) \tag{X-1}$$

$$\frac{1}{r_{12}}=\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{m=-k}^{k}\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_k^m(\cos\theta_1)P_k^m(\cos\theta_2)e^{im(\varphi_1-\varphi_2)} \tag{X-13}$$

（12a）積分的自旋因子爲

$$\iint \chi_{m_s a}^*(1)\chi_{m_s b}^*\chi(2)\chi_{m_s c}(1)\chi_{m_s d}(2)=\delta(m_s^a, m_s^c)\delta(m_s^b, m_s^d) \tag{X-14}$$

$$\delta(m_s^b, m_s^d)\,\delta(m_s^a, m_s^c)=\begin{cases}1\quad, & m_s^a=m_s^c\quad m_s^b=m_s^d\\ 0\quad, & m_s^a\neq m_s^c\quad m_s^b\neq m_s^d\end{cases}$$

(12a) 積分的角φ因子爲

$$\frac{1}{(2\pi)^2}\int exp(-im_l^a\varphi_1+im_l^c\varphi_1+im\varphi_1)d\varphi_1\int exp(-im_l^b\varphi_2+im_l^d\varphi_2$$

$$-im\varphi_2)d\varphi_2=\delta(m,m_l^a-m_l^c)\delta(m,m_l^d-m_l^b) \qquad \text{(X-15)}$$

由 (15), 故 (12a) 不等於零, 需有

$$m=m_l^a-m_l^c=m_l^d-m_l^b$$

或

$$m_l^a+m_l^b=m_l^c+m_l^d, \qquad \text{(X-16)}$$

換言之, $\frac{e^2}{r_{ij}}$於量子數 $\sum m_l$

$$M_l=\sum m_l \qquad \text{(X-17)}$$

係對角的*。由 (14), 亦見$\frac{e^2}{r_{ij}}$於量子數$\sum m_s$

$$M_s=\sum m_s \qquad \text{(X-18)}$$

亦係對角的。由 (17) 及 (18), 得見$\frac{e^2}{r_{12}}$於

$$M=M_l+M_s$$

係對角的。

(12a) 或 (12b) 經自旋及φ角積分後, 乃成 (IX-49) 式。至此, 計算乃與 (IX-49) 至 (IX-60a) 各步相同。

角θ的積分, 詳見第九章 (IX-51) 及該章附錄。(12b) 皆可以 Slater 積分 $F^{(k)}(a,b;c,d)$ 表之 (見 (IX-52) 及其申展式)。

上章 (IX-141) 式曾列出 np^3 組態的(L, S)-態 ^4S, ^2D, ^2P 態的能。

玆以 np^6 的滿殼層組態爲例, 計算六個相同的p態電子的

---

* 由於(12a)關係, (17)及(18)式之和, 不僅指a, b, 及c, d, 而係對所有各電子之和。

能。

玆以np^6的滿殼層組態爲例，計算六個相同的P態電子的能。

p^6 組態的六個電子的量子數$a\,(m_l, m_s)$各不同，如下表

	a	b	c	d	e	f
m_l	1	0	-1	1	0	-1
m_s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

(X-19)

按第九章附錄表（IXA-10），可得

$$<a,b\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a,b> = <a,e\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a,e>$$

$$= <b,c\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|b,c>$$

$$= <b,d\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|b,d> = <b,f\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|b,f>$$

$$= <e,f\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|e,f> \qquad \text{(X-20)}$$

$$= <c,f\left|e^2 r_{12} c,f\right> = <d,e\left|\frac{e^1}{r_{12}}\right|d,e>$$

$$= F^{(0)} - \frac{2}{25}F^{(2)},$$

$$<a,c\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a,c> = <a,d\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a,d>$$

$$= <a,f\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a,f>$$

$$= <c,d\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|c,d> = <c,f\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|c,f>$$

$$=\left\langle d,f\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|d,f\right\rangle=F^{(0)}+\frac{1}{25}F^{(2)}\qquad\text{(X-21)}$$

$$\left\langle b,e\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|b,e\right\rangle=F^{(0)}+\frac{4}{25}F^{(2)}\qquad\text{(X-22)}$$

由第九章附錄表（IXA-12），得

$$\left\langle a,b\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|b,a\right\rangle=\left\langle b,c\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|c,b\right\rangle$$

$$=\left\langle d,e\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|e,d\right\rangle$$

$$=\left\langle e,f\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|f,e\right\rangle=\frac{3}{25}G^{(2)}=\frac{3}{25}F^{(2)}\qquad\text{(X-23)}$$

$$\left\langle a,c\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|c,a\right\rangle=\left\langle d,f\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|f,d\right\rangle=\frac{6}{25}F^{(2)}。\qquad\text{(X-24)}$$

此外其他之矩陣元素皆等於零，故由（20）至（24）各對電子 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 作用之和，得

$$E(np^{6\,1}S)=6E^0(np)+15\ F^{(0)}(np,np)-\frac{18}{25}\ F^{(2)}(np,np)。\qquad\text{(X-25)}$$

(2) 滿殼層的性質

設一物理量（非微分）的算符 $f(\boldsymbol{r},\sigma)$ 可寫作下式

$$f(\boldsymbol{r},\sigma)=\frac{1}{2}\left[f\left(\boldsymbol{r},\frac{1}{2}\right)+f\left(\boldsymbol{r},-\frac{1}{2}\right)\right],\qquad\text{(X-26)}$$

$\boldsymbol{r},\sigma$ 係一個電子的座標及自旋變數。一個滿殼層的電子的 f 值之

和爲

$$\sum_{m_l=-l}^{l}\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\int R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi^*_{m_l}(\varphi)\chi^*_{m_s}(\sigma)f(r,\sigma)R_{nl}(r)$$
$$\times\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\chi_{m_s}(\sigma)r^2dr\,d\cos\theta\,d\varphi\,d\sigma。\qquad (X-27)$$

由第四章（IV-92）式，

$$\sum_{m_l=-l}^{l}[\Theta_{lm_l}]^2\Phi^*_{m_l}\Phi_{m_l}=\frac{2l+1}{4\pi}\qquad (X-28)$$

故（27）積分乃成

$$2(2l+1)\iint\frac{1}{4\pi}d\cos\theta\,d\varphi\int_0^\infty(R_{nl}(r))^2$$
$$\times\frac{1}{2}\left[f\left(r,\frac{1}{2}\right)+f\left(r,-\frac{1}{2}\right)\right]r^2dr\qquad (IX-29)$$

換言之，f 對一滿殼 $2(2l+1)$個電子之和，可視各電子的波函數係有球心對稱性的，祇需計算一個電子的積分，而乘之以 $2(2l+1)$ 即可。

（3）一個任意電子(n,l,m_l,m_s)與滿殼層的電子之 Coulomb 作用

使滿殼的電子爲$(n'l'm_l'm_s')$。此 Coulomb 作用爲

$$J-K\equiv\sum_{m'l=-l'}^{l'}\sum_{m's=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\left\{<nlm_lm_s,n'l'm_l'm_s'\left|\frac{e^2}{r_{ij}}\right|nlm_lm_s,\right.$$
$$\left.n'l'm_l'm_s'>-<nlm_lm_s,n'l'm_l'm_s'\left|\frac{e^2}{r_{ij}}\right|n'l'm_l'm_s',nlm_lm_s>\right\}$$
$$(X-30)$$

先取 J 積分，使 ω 爲任意電子 $\boldsymbol{r}_i$ 與滿殼層電子 $\boldsymbol{r}_j$ 間的夾角，

$$\frac{1}{r_{ij}}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_k(\cos\omega)。\tag{X-31}$$

故用（28）式，

$$J=2\sum_{k=0}^{\infty}\iint R_{nl}^2(r_i)R_{n'l'}^2(r_j)\Theta_{lm_l}^2(\theta_i)\frac{2l'+1}{4\pi}\frac{1}{2\pi}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_k(\cos\omega)$$
$$\times d\tau_i d\tau_j$$

$d\tau_i=r_i^2dr_id\cos\theta_id\varphi_i$， $d\tau_j=r_j^2dr_jd\cos\theta_jd\varphi_j$。 作 $d\theta_jd\varphi_j$ 積分時，取 $\mathbf{r}_i$ 作 z- 軸，如是則 ω 即係 θ_j。故祇當 $k=0$ 時此 θ_j, φ_j 之積分不等於零。再作 θ_i, φ_i 之積分，其結果爲

$$J=2(2l'+1)\iint R_{nl}^2(ri)R_{n'l'}^2(r_j)\frac{1}{r_>}r_i^2dr_ir_j^2dr_j$$
$$=2(2l'+1)\ F^{(0)}(nl,n'l')。\tag{X-32}$$

次乃計算K積分。由（14）式，得見$(nlmm_s)$電子祇與滿殼層半數的電子有對易作用K（$m'_s=m_s$的）。故

$$K=\sum_{m'l=-l'}^{l'}\iint\frac{e^2}{r_{ij}}R_{nl}(i)R_{n'l'}(i)R_{nl}(j)R_{n'l'}(j)\Theta_{lm_l}(i)\Theta_{l'm_l'}(i)$$
$$\cdot\Theta_{lm_l}(j)\Theta_{l'm_l}(j)\Phi_{m_l}{}^*(i)\Phi_{m_l'}(i)\Phi_{m_l'}(j)\Phi_{m_l}(j)d\tau_id\tau_j$$
$$\tag{X-33}$$

玆*

$$P_{l'}(\cos\omega)=\sum_{m_l'=-l'}^{l'}\frac{4\pi}{2l'+1}\Theta_{l'm_l'}(\theta_i)\Theta_{l'm_l}(\theta_j)\Phi_{m_l'}(i)\Phi_{m_l'}{}^*(j)$$
$$\tag{X-34}$$

再用（31）式，(33)式乃成

* 見本書第三册電磁學，第99頁。（II-99）式中將球諧函數寫成歸一式，即得（34）式。

$$K=\sum_{k=0}^{\infty}e^2\iint\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}R_{nl}(i)R_{n'l'}(i)R_{nl}(j)R_{n'l'}(j)\Theta_{lm_l}(i)\Theta_{lm_l}(j)$$

$$\cdot\Phi_{m_l}{}^*(i)\Phi_{m_l}(j)\cdot\frac{2l'+1}{4\pi}P_{l'}(\cos\omega)P_k(\cos\omega)d\tau_i d\tau_j$$

(X-35)

玆將 $P_{l'}(\cos\omega)P_k(\cos\omega)$按 $P_\lambda(\cos\omega)$展開

$$P_{l'}(\cos\omega)P_k(\cos\omega)=\sum_\lambda\frac{2\lambda+1}{2}C_{\lambda l'k}P_\lambda(\cos\omega),$$

(X-36)

$$C_{\lambda\mu\nu}=\int_{-1}^{1}P_\lambda(x)P_\mu(x)P_\nu(x)dx \qquad \text{(X-37)}$$

此積分已見第九章附錄（IXA-4, 6, 7）式。故

$$K=\sum_{k=0}^{\infty}\sum_\lambda e^2\iint\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}R_{nl}(i)R_{n'l'}(i)R_{nl}(j)R_{n'l'}(j)\Theta_{lm_l}(i)\Phi_l{}^*(i)$$

$$\cdot\frac{2l'+1}{4\pi}\cdot\frac{2\lambda+1}{2}C_{\lambda l'k}\Theta_{lm_l}(j)\Phi_{m_l}(j)P_\lambda(\cos\omega)d\tau_i d\tau_j$$

(X-38)

$P_\lambda(\cos\omega)$再以（34）式表之。（38）積分之角的部分乃爲

$$\frac{2l'+1}{2}\sum_{m=-\lambda}^{\lambda}\Theta_{lm_l}(i)\Theta_{\lambda m}(i)\Phi_{m_l}{}^*(i)\Phi_m(i)C_{\lambda l'k}\Theta_{lm_l}(j)$$

$$\times\Theta^*{}_m(j)\Phi_{m_l}(j)\Phi_m{}^*(j)$$

對 θ_j, φ_j 積分，顯祇當 $m=m_l$ 及 $\lambda=l$ 時，不等於零。故（38）式乃成

$$K=\frac{2l'+1}{2}\sum_{k=0}^{\infty}C_{ll'k}\iint\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}R_{nl}(i)R_{n'l'}(i)R_{nl}(j)R_{n'l'}(j)r_i^2dr_ir_j^2dr_j$$

$$=\frac{2'l+1}{2}\sum_k C_{ll'k}G^{(k)}(nl;n'l')$$

(30) 式乃成

$$J-K=2(2l'+1)\left[F^{(0)}(nl;n'l')-\frac{1}{4}\sum_k C_{ll'k}G^{(k)}(nl;n'l')\right] \quad \text{(X-39)}$$

此結果的重要點乃：一個 (n, l, m_l, m_s) 電子與一滿殼層 (n', l') 之 $2(2l'+1)$ 電子的 Coulomb 作用，是與 m_l，m_s 無關。此代表一滿殼層的電子，可以一有球心對稱性的場表之。此點於 Hartree-Fock 理論（滿殼層對原子價 (valence) 電子係一球心對稱場的假定）的根據，極爲重要。

(4) 兩個滿殼層的電子的交互作用

一個 (n, l) 滿殼層的 $2(2l+1)$ 電，與另一 (n', l') 滿殼層的 $2(2l'+1)$ 電子的交互作用，可以 $2(2l+1)$ 乘 (39) 式

$$J-K=4(2l+1)(2l'+1)\left[F^{(0)}(nl;n'l')-\frac{1}{4}\sum_k C_{ll'k}G^{(k)}(nl;n'l')\right] \quad \text{(X-40)}$$

(5) 一個 (n,l) 滿殼層中每對電子的交互作用，乃

$$J-K=2(2l+1)^2\left[F^{(0)}(nl;nl)-\frac{1}{4}\sum_k C_{llk}F^{(k)}(nl;nl)\right] \quad \text{(X-41)}$$

此式與由直接計算所得之 (25) 式相符。

2. Hartree-Fock 法

Hartree-Fock 法的根據，已見第九章第 3 (3) 節。茲將 (IX-76), (IX-77) 式中展至 (X-4) 式之Ψ, 其中之$\Psi_a=\phi_a\chi_{m_s}$, ϕ_a 非氫原子之波函數，而係由變分法定的:

$$\delta\int\Psi^*H\Psi d\tau_1\cdots\cdots d\tau_N=0 \qquad \text{(X-42)}$$

茲以 $1s^2 2s^2 2p^6$ 組態爲例。設 $1s$, $2s$, $2p$ 的向徑波函數爲:

$$1s:\ \frac{1}{r}R_1(r);\quad 2s:\ \frac{1}{r}R_2(r);\quad 2p:\ \frac{1}{r}R_3(r) \qquad \text{(X-43)}$$

以 (X-4) 的10×10行列式代入 (X-42) 式，作 δR_1, δR_2, δR_3 如第九章第 3 (3) 節，卽得下列積分微分方程式如下 (用原子的單位，見第四章第 5 節，(IV-96₂) 式前):

$$\frac{d^2R_1}{dr^2}+\left[E_1+\frac{2Z}{r}-V(r)+F_0^{11}(r)\right]R_1$$
$$=-F_0^{21}(r)R_2-3F_1^{31}(r)R_3, \qquad \text{(X-44)}$$

$$\frac{d^2R_2}{dr^2}+\left[E_2+\frac{2Z}{r}-V(r)+F_0^{22}(r)\right]R_2$$
$$=-F_0^{21}(r)R_1-3F_1^{32}(r)R_3,$$

$$\frac{d^2R_3}{dr^2}+\left[E_3+\frac{2Z}{r}-\frac{2}{r^2}-V(r)+F_0^{33}(r)+2F_2^{33}(r)\right]R_3$$
$$=-F_0^{31}(r)R_1-F_1^{32}(r)R_2,$$

$$V(r)=2F_0^{11}(r)+2F_0^{22}(r)+6F_0^{33}(r), \qquad \text{(X-45)}$$

$$F_k^{ij}(r)=\frac{2}{2k+1}\left\{\frac{1}{r^{k+1}}\int_0^r r'^k R_i(r')R_j(r')dr'\right.$$

$$\left.+r^k\int_r^\infty \frac{1}{r'^{k+1}}R_i(r')R_j(r')dr'\right\} \qquad \text{(X-46)}$$

此 $F_k^{ij}(r)$函數滿足下微分方程式

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dF_k^{ij}}{dr}\right)-k(k+1)F_k^{ij}=-2R_i(r)R_j(r) \qquad \text{(X-47)}$$

各方程式中各項的意義 可謂甚了然如下:(45)式之$V(r)$,係 $1s^22s^22p^6$十個電子對另一個“測驗的”電荷(test charge)的電位能。故

$$V(r)-F_0^{11}(r) \qquad \text{(X-48)}$$

乃 $1s2s^22p^6$ 對另一個 $1s$ 電子的屏蔽電位能。餘類推。*

---

* $$V(r)-F_0^{33}(r)-2F_2^{33}(r) \qquad \text{(X-49)}$$

則係 $1s^22s^22p^5$ 九個電子對第六個 $2p$ 電子的“平均”位能。此點頗重要,宜申述之。

設第“六”個 $2p$ 電子的 m_l 值爲 m_l. 這個電子與其他五個 $2p$ 電子的 Coulomb 作用,按第九章附錄表(IXA-10),(IXA-12),自視 m_l 值而定。惟這不僅引致(因無球心對稱性而起的)數學上的複雜性,且亦欠物理上的意義。故我們將這個作用,對 $m_l=1,0,-1$作平均。按(IXA-10)表,得

$$m_l=\pm1:\ J=5F_0^{33}-\frac{1}{5}F_2^{33}$$

$$m_l=0:\ J=5F_0^{33}-\frac{4}{5}F_2^{33}$$

故平均值爲

$$J=5F_0^{33}-\frac{2}{5}F_2^{33} \tag{V-50}$$

由（IXA-12）表，

$$m_l=\pm 1;\quad K=\frac{9}{5}F_2^{33}$$

$$m_l=0:\quad K=\frac{6}{5}F_2^{33}$$

故平均值爲

$$K=\frac{8}{5}F_0^{33} \tag{X-51}$$

故平均的"第六個"$2p$ 電子和其他五個 $2p$ 電子的交互作用爲

$$\begin{aligned}J-K&=5F_0^{33}-\left(\frac{2}{5}+\frac{8}{5}\right)F_2^{33}\\&=5F_0^{33}-2F_2^{33}\end{aligned} \tag{X-52}$$

故"第六個"$2p$ 電子和 $1s^22s^22p^5$ 電子的平均位能爲

$$\begin{aligned}&2F_0^{11}+2F_0^{22}+5F_0^{33}-2F_2^{33}\\&=V(r)-F_0^{33}-2F_2^{33}\end{aligned} \tag{X-53}$$

如（44）之第3方程式。

第（44）各式右方，皆係由於交換（exchange）作用（第(30）式中之K）而來的。如$F_0^{21}(r)R_2$一項，乃一個 $1s$ 電子和 $2s^2$ 滿殼層的交換作用。由於自旋（14）式的積分，兩個 $2s$ 電子中祇有一個和 $1s$ 有K積分。$3F_1^{31}(r)R_3$ 乃一個 $1s$ 電子和 $2p^6$ 滿殼層中的三個 $2p$ 電子的K積分。餘類此。

由上述的考慮，我們無需經過由（42）變分的計算，即可直

接的獲得（44）各方程式。

玆考慮 $1s^2 2s^2 2p^6 nl$ 的組態（Na 原子的原子價電子激起態）爲例。使 nl 的向徑波函數爲

$$nl: \ \frac{1}{r} R_4(r) \tag{X-54}$$

$R_4(r)$的方程式乃爲

$$\begin{aligned}\frac{d^2 R_4}{dr^2} &+ \left[E_4 + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r)\right] R_4 \\ &= -F_l^{14}(r) R_1(r) - F_l^{24}(r) R_2(r) \\ &\quad -3\left[\frac{l+1}{2l+1} F_{l+1}{}^{34} + \frac{l}{2l+1} F_{l-1}{}^{34}\right] R_3(r)\end{aligned} \tag{X-55}$$

$V(r)$ 見（45）式，$F_k{}^{ij}(r)$見（46）式。右方各項，係 nl 電子與 $1s^2 2s^2 2p^6$ 滿殼層電子的對換位能。如 nl 係 $3s$，則（55）式簡化爲

$$\frac{d^2 R_4}{dr^2} + \left[E_4 + \frac{2Z}{r} - V(r)\right] R_4 = -F_0{}^{14} R_1 - F_0{}^{24} R_2 - 3F_1{}^{34} R_3 \tag{X-56}$$

第（55）或（56）式有一宜著重點，即是在滿殼層外的一個電子所受的平均場，是一有球心對稱性的場。此結果前第（39）式下曾提及。

總結本節：Hartree-Fock 法的準確度的基本限制，乃係（X-4）式的形式——換言之，N個電子系統的波函數，係單個電子波函數的乘積（的重疊）。

3. 選擇定則

一個 N-電子的原子，一般的，除其總能量外，有三個運動的常數，即（1）總角動量，（2）總角動量的 z- 向分量，（3）宇稱性。由此，乃有 J，M及宇稱性P三個正確量子數。

在無自旋-軌道交互作用情形下，則總能量及上述三運動常數外，尙有（4）總軌道角動量，（5）總自旋角動量，（6）總軌道角動量之 z- 向分量，（7）總自旋角動量之 z- 向分量。由此乃有L，S，M_L，M_S 量子數量。在 (L,S)-耦合極限情形下，凡此皆係正確量子數；在一般情形下，則祇係近似的量子數。在 (j,j)-耦合情形，則祇有J，M及P爲正確量子數。

電偶躍遷的幾率，按第八章第 I 節，係由

$$\int \Psi_n^*(1,2,3,\cdots\cdots,N)\Big(\sum_i e\boldsymbol{r}_i\Big)\Psi_k(1,2,\cdots\cdots,N)\times d\boldsymbol{r}_1\cdots\cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{X-57}$$

定的。$\sum_{i=1}^{N} er_i$ 係奇的宇稱性。故 n，k兩態，務須爲相反的宇稱性，故選擇定則爲

$$\text{奇宇稱性} \rightleftarrows \text{偶宇稱性} \tag{X-58}$$

此係正確的定則。

在（X-4）的近似情形下，上式可得下述形式：

設單個電子的波函數，係球心對稱場的函數

$$\psi_n(r)=R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\cos\theta)\Phi_{m_l}(\varphi) \tag{X-59}$$

在宇稱算符下，

$$Pr=r,\ P\theta=\pi-\theta,\ P\varphi=\pi+\varphi$$

$$P\Phi_{m'}=e^{im_l\pi}\Phi_{m_l}=(-1)^{m_l}\Phi_{m_l}$$

$$P\Theta_{lm_l}=(-1)^{l-m_l}\Theta_{lm_l} \qquad \text{見 (IV-101) 各式}$$

$$P\psi_n(\mathbf{r})=(-1)^l\psi_n(\mathbf{r})$$

故
$$P\Psi(r_1,r_2,\cdots\cdots r_N)=(-1)^{l_1+l_2+\cdots+l_N}\Psi(r_1,r_2,\cdots\cdots,r_N) \qquad \text{(X-60)}$$

故

$$\Psi=\begin{Bmatrix}\text{奇}\\\text{偶}\end{Bmatrix}\text{宇稱性，如}\sum_1^N l_i=\begin{Bmatrix}\text{奇}\\\text{偶}\end{Bmatrix}\text{整數} \qquad \text{(X-61)}$$

(57) 選擇定則在此情形下乃成下式*

$$\Delta\left(\sum_{i=1}^N l_i\right)=\text{奇整數} \qquad \text{(X-62)}$$

磁偶 (magnetic dipole) 及四電極 (electric quadrupole) 輻射之選擇定則，則爲

$$\text{奇宇稱態}\rightleftarrows\text{奇宇稱態}$$

$$\text{偶宇稱態}\rightleftarrows\text{偶宇稱態} \qquad \text{(X-63)}$$

在 (X-4) 近似情形下，此定則爲*

$$\Delta\left(\sum_{i=1}^N l_i\right)=\text{偶整數} \qquad \text{(X-64)}$$

---

* 在第 (X-4) 的情形下，由 (57) 式中的 $\sum_i \mathbf{r}_i$ 的形式，得見每一躍遷 $\Psi_n\longleftrightarrow\Psi_k$，祇有一個電子的躍遷，故 (62a) 式實等於

$$\Delta l_i=\pm 1 \qquad \text{(X-65)}$$

見第四章 (IV-98a, b, c)。

如原子的態，不能以一個組態正確表出，則可能有多於一個電子的躍遷。在此情形下、選擇定則將爲 (62), (64) 式。

電偶躍遷的J，M選擇定則

第七章第 (VIII-79a) 至 (VIII-80d) 各式，不僅適用於一個電子，亦適用N個電子，祇須將各式中之

z 代以$\sum z_j$，J_z 代以N電子的 $J_z=\sum(l_{jz}+s_{jz})$，

$x+iy$，代以$\sum(x_j+iy_j)$，餘類推

同法計算的結果（見（VII-91）式）爲*

$$\Delta J=0,\quad \pm 1 \tag{X-66}$$

在 (L,S)-耦合極限情形下，電偶躍遷的選擇定則爲

$$\begin{aligned}&\Delta L=0,\quad \pm 1\\&\Delta S=0,\\&\Delta M_L=0,\quad \pm 1\\&\Delta M_S=0\end{aligned} \tag{X-67}$$

4. (L,S)-及 (j,j)-耦合

第九章第 4， 5 兩節，曾述兩個電子的 (L,S)-及 (j,j)-耦合。其方法及結果，皆可申展至N個電子的系統。故玆不再詳述。

5. 組態交互作用

* ΔJ 可等於 0，惟$0\rightleftarrows 0$則除外。見（VII-90a）式，$J'=0$ 時，$2\leq m\leq 0$ 是不可能的。

組態交互作用的意義，第九章第6節已詳述之。本節將舉數現象，其理論解釋乃不限於二電子系統之組態交互作用者。

(1) 光譜系的微擾——量子差 (quantum defect) 的反常

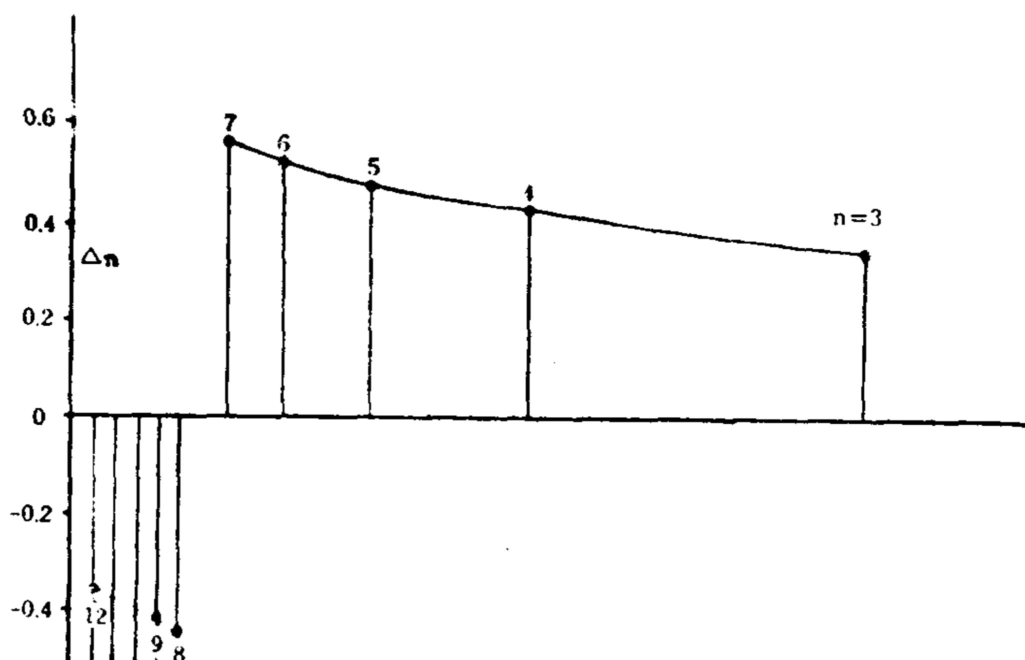
由原子光譜分析的經驗結果，發現一系的能態，可表以下式（稱爲 Rydberg-Ritz 式）

$$E_n = -\frac{Z^2 Rhc}{(n-\Delta_n)^2}, \qquad n = \text{整數}, \qquad \text{(X-68)}$$

$$\Delta_n = \mu - \alpha E_n \qquad \text{(X-69)}$$

Δ_n 稱爲量子差（意謂與量子數 n 之差）或稱 Rydberg 修正。一般的情形，係 Δ_n 幾乃一常數，祇隨 n 作微小的變而已。

但有若干的原子能譜系的 Δ_n，於某一個 n 值鄰近處，有反常的變遷，其 Δ_n—n 的圖線，有附圖的形式（略如反常色散的"折光率 n —波長"的關係然）。



玆以 Mg 之 $3snd\ ^1D$ 系。下表乃 $(Rhc-E_n)$ 之值

n	3snd ^3D	^1D	^1D	Δ
13	61095	60956		
12	60885.	60827.	60956	−0.403
11	60734.	60658.	60827.	−0.412
10	60534.	60435.	60658.	−0.421
9	60263.	60127.	60435.	−0.430
8	59880	59690.	60127.	−0.436
($3p^2\ ^1D$			59690)	
7	59317	59041.	59041.	0.538
6	58443	58023	58023	0.513
5	56968.	56308	56308.	0.475
4	54192.	53135	53134.	0.413
3	47957.	46403.	46403.	0.319

(X-71)

如按上表中第二，三豎行的 ^3D，^1D 值，則$3snd(^1D-{}^3D)$均係負值，此乃按（IX-193, 194）式，皆係反常的倒置。此倒置的 $^3D-{}^1D$ 的解釋，已於第九章第 6 (3) 節述之。惟目前乃有下問題：(1) 按理論的假設 $3s3d\ ^1D$ 的低降，係由 $3p^{2\,1}D$ 態的組態交互作用。然 $3p^2\ ^1D$ 的位置在何處？(2) $3snd\ ^1D$，由 $n=3$ 至 $n=13$，皆呈倒置的 $^3D-{}^1D$。如 $3p^{2\,1}D$ 位於 $3s13d\ ^1D$ 之上，則其對 $3s13d^1D$ 的低抑作用，應較對 $3s3d^1D$ 爲大。然此與表中

$^1D-^3D$ 不符。

玆乃鑑定 $59690cm^{-1}$ 之態爲 $3p^2\ ^1D$，而重新排 $3snd\ ^1D$，$n\geq 8$，各項如表之第四行。由此新的鑑定的 n，計算的 Δ_n 值，乃呈（70）圖的情形。

此項理論略如下。

使 n 代表 $3snd\ ^1D$ 態，k 代表 $3p^2\ ^1D$ 態。由於 n 與 k 態的交互作用（微擾），故

$$E_n = -\frac{Z^2Rhc}{(n-\Delta_n)^2} + \frac{\left|\left\langle n\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|k\right\rangle\right|^2}{E_n^0-\epsilon_k} \tag{X-72}$$

ϵ_k 乃 $3p^2\ ^1D$ 之能，因其不屬於 $3snd^1D$ 的系，故以 ε 代之。上式可寫爲

$$E_n = -\frac{Z^2Rhc}{(n-\Delta_n)^2} - \left[1-\frac{(n-\Delta_n)^2}{Z^2Rhc}\ \frac{\left|\left\langle n\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|k\right\rangle\right|^2}{E_n^0-\epsilon_k}\right]$$

$$\simeq \frac{Z^2Rhc}{\left[n-\Delta_n+\frac{\beta_{nk}}{E_n^0-\epsilon_k}\right]^2} \tag{X-73}$$

$$\beta_{nk} = \frac{\left|\left\langle n\left|\frac{e^2}{n_{12}}\right|k\right\rangle\right|^2(n-\Delta_n)^3}{2Z^2Rhc} \tag{X-73a}$$

故新的量子差乃

$$\Delta_n^* = \Delta_n - \frac{\beta_{nk}}{E_n^0-\epsilon_k} \tag{X-74}$$

此乃有（70）圖之"反常色散"曲線形。

光譜的結果呈此現象者頗多。見作者於中央研究院蔣總統紀

念論文集（1976年）一文中所引的資料。上述理論及光譜分析，乃 Langer (1930)，Shenstone 與 Russell (1932) 年之作。

（2） 鹼金屬原子雙線 (doublets) 的倒置

鹼金屬原子，其電子組態為"滿殼層加一nl 電子"，由於自旋-軌道交互作用，此原子價電子 nl，有 $j=l\pm\frac{1}{2}$ 二態，其能乃

$$Es_0=\begin{Bmatrix}\frac{l}{2}\\ -\frac{l+1}{2}\end{Bmatrix}\xi_{nl},\quad j=\begin{Bmatrix}l+\frac{1}{2}\\ l-\frac{1}{2}\end{Bmatrix}\tag{X-75}$$

故

$${}^2L_{l+\frac{1}{2}}-{}^2L_{l-\frac{1}{2}}=\frac{2l+1}{2}\xi_{nl}>0\tag{X-76}$$

惟 Cs 的 ${}^2F$，Rb 的某些 ${}^2D$，${}^2F$，K 的 ${}^2D$ 等的 ${}^2L_{l+\frac{1}{2}}$，$L_{l-\frac{1}{2}}$ 態均倒置的。此現象的解釋如下：

為敘述的確定計，玆以K原子的 $nd\,{}^2D$ 為例。此 ${}^2D$ 的正常情形係如 (76) 式。設取組態 $1s^22s^22p^63s^23p^54s4p$。此態有一 ${}^2D$。由於 $3p^5$ 乃滿殼層少去一p電子，故 ξ_{3p} 乃係負值的，因之此激起態 $3p^54s4p\ {}^2D$ 之 ζ 亦有負值（見第（九）章第 5 (1) 節）。$|\xi_{3p}|$的值，大於 ξ_{3d}。故此二組態的 ${}^2D$ 情形如下圖。

由於第二階微擾能

$$E_n^{(2)}=\frac{\left|<n\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|k>\right|^2}{E_n^0-E_k^0}$$

3p4s4p ^2D ——→ $^2D_{3/2}$

^2D ——→ $^2D_{5/2}$

(X-77)

$4s3d\,^2D_{5/2}$, $_{3/2}$ ——→ $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$

公式之 $E_n^0-E_k^0$，得見 $4s3d^2D^{5/2}$ 下降的 $\Delta E^{(2)}$，較 $4s3d^2D^{3/2}$者爲大，可引致 $4s3d^2D$ 的倒置。

上理論乃 H.E. White, 1932 年所提出者，惟尚少實際的計算以驗之。

第十一章

分子的結構—電子態

1. Born-Oppenheimer 近似理論

先取一最簡單的分子 H_2^+，一個由兩個質子和一個電子構成的氫分子的電離子。此系統與氫原子的不同處，是電子態之外，有兩個質子的相對運動，和整個系統的轉動。（整個系統在空間的移運動 translation 還不計在內）。此系統三個粒子，有九個自由度（電子及質子的自旋暫不計），可視爲三項：系統的平移（3），兩質子的振動（1），兩質子構成的"啞鈴"的轉動（2），電子對系統質量中心的運動（3）。設質子的質量爲 M，電子的質量爲 m，兩質子 A，B 間距離 R，A-B（啞鈴）的座標爲

$$\rho=\frac{R}{a},\ \theta,\ \varphi。$$

玆引入電子的橢圓座標

$$\xi=\frac{r_A+r_B}{\rho},\quad \eta=\frac{r_A-r_B}{\rho},\quad \psi=\text{繞 } A\text{-}B \text{ 線之角} \tag{XI-1}$$

$$1\leq\xi\leq\infty,\quad -1\leq\eta\leq1,\quad 0\leq\psi\leq2\pi$$

$$dr=\frac{1}{8}\rho^3(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\psi$$

此 H_2^+ 系統之 Hamiltonian (用 $\frac{e^2}{2a}$ 爲能的單位, a 爲長度的單位*)

$$H=H_0+H_1 \tag{XI-2}$$

$$H_0=-\frac{4}{(\xi^2-\eta^2)\rho^2}\left\{X+\left(\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\Psi^2}+2Z\rho\xi\right.$$
$$\left.-\frac{Z^2}{2}\rho(\xi^2-\eta^2)\right\} \tag{XI-3}$$

$$H_1=-\frac{2m}{m+M}\left[\frac{\xi^2+\eta^2-2}{(\xi^2-\eta^2)\rho^2}\left\{X+\left(\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\psi^2}\right\}\right.$$
$$+\nabla_\rho^2-\frac{2}{\rho^2}Y\left(1+\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right)$$
$$+\frac{1}{\rho^2}\left\{\frac{1}{\sin^2\theta}\ \frac{\partial^2}{\partial\psi^2}-\frac{2\cot\theta}{\sin\theta}\ \frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\psi}-2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$
$$+\frac{2\xi\eta}{\rho^2\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}\left\{\sin\psi\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\cos\psi}{\sin\theta}\ \frac{\partial}{\theta\varphi}\right.$$
$$\left.+\cot\theta\cos\psi\frac{\partial}{\partial\psi}\right\}\frac{\partial}{\partial\psi}$$
$$-\frac{2\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}}{\rho^2(\xi^2-\eta^2)}\left\{\cos\psi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\sin\psi}{\sin\theta}\ \frac{\partial}{\partial\varphi}\right.$$
$$\left.\left.-\cot\theta\sin\psi\frac{\partial}{\partial\psi}\right\}\left\{\eta\frac{\partial}{\partial\xi}-\xi\frac{\partial}{\eta}\right\}\right] \tag{XI-4}$$

$$\nabla_\rho^2=\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{2}{\rho}\ \frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \tag{XI-5}$$

---

* 嚴格的說, 下數式的能的單位係 $\frac{e^2}{2a}$, 長度單位係 $a=(m/\mu)\frac{\hbar^2}{me}=\left(1+\frac{m}{M}\right)a_B$。

$$X=\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} \qquad \text{(XI-6)}$$

$$Y=\frac{1}{\xi^2-\eta^2}\left\{\xi(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}+\eta(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right\} \qquad \text{(XI-7)}$$

上各式的各項的意義如下: H_0 的 Z^2 項，乃兩質子間的位能，Z 項乃電子與兩質子的位能，此外乃電子的動能（當兩質子視爲固定時)。

H_1 各項皆含有 $\frac{2m}{m+M}$ 的因子，顯係來自質子的運動。由於其質量M與電子質量m懸殊，故其動能約爲電子的 $\frac{m}{M}$ 倍。

H_1 式中的首個括弧 { } 與 $-\frac{2}{\rho^2}Y$，主要的係電子與兩質子的相對運動的修正項。∇_ρ^2 項乃兩個質子(視作可作相對運動的"啞鈴")的振動及轉動。$-\frac{2}{\rho}Y\frac{\partial}{\partial\rho}$ 項有 $\frac{\partial^2}{\partial\rho\partial\xi}$，$\frac{\partial^2}{\partial\rho\partial\eta}$等算符，乃代表電子運動和振動運動的耦合。$H_1$ 式中後三個 { } 式有 $\frac{\partial^2}{\partial\psi\partial\varphi}$，$\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\psi}$，$\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\xi}$，$\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\xi}$ 等，乃代表轉動和電子運動的耦合。

又 ∇_ρ^2 式中之 $\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$ 等項，含有轉動與振動的耦合。

由上述的分析，一個簡單如 H_2^+ 的分子的 Schrödinger 方程式，亦是不能以變數分離法去解的。惟由於$\frac{m}{M}\ll 1$，故$H_1\ll H_0$。由於此關係，一個分子的能，約略的可以視爲:

E＝電子態的能 E_e＋振動能 E_v＋轉動能 E_r

＋由於這些運動的耦合的修正。　(XI-8)

其波函數亦約略的可以視為

$$\Psi(\boldsymbol{r}, \rho, \theta)=\Psi_n(\boldsymbol{r};\rho)\Phi_v(\boldsymbol{\rho})R_m(\theta)+\text{修正} \quad \text{(XI-9)}$$

此處 $\boldsymbol{r}$ 代表電子所有的座標，n 電子態量子數；$\boldsymbol{\rho}$ 所有的振動座標，v 振動量子數；θ 轉動座標，J 轉動量子數。電子態 $\Psi_n(r;\rho)$ 有"參數" ρ；$\Phi_v(\rho)$ 有 n 爲參數；$RJ(\theta)$ 有 n，v 爲參數。修正項則由於各項運動的耦合而來。

(8)，(9) 式的根據，乃所謂 Born-Oppenheimer 近似理論。爲述明此理論的要點，下文將上 H_2^+ 的 Schrödinger 方程式，更予以簡化。換言之，我們將考慮角動量爲零的態，即

$$\Psi(\xi, \eta, \psi;\rho, , \theta, \varphi)\longrightarrow\Psi(\xi, \eta;\rho)$$

故

$$\left(\frac{\partial}{\partial\Psi}, \frac{\partial}{\partial\theta}, \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\Psi=0。 \quad \text{(XI-10)}$$

第 (4) 式乃成

$$H_1=-\frac{2m}{m+M}\left[\frac{\xi^2+\eta^2-2}{(\xi^2-\eta^2)\rho^2}X+\nabla_\rho{}^2-\frac{2}{\rho^2}Y\left(1+\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right)\right]。 \quad \text{(XI-11)}$$

第零階的方程式，係

$$[H_0-V(\rho)]\Psi(\xi, \eta;\rho)=0 \quad \text{(XI-12)}$$

此 H_2^+ 系統於兩質子的中點，有一對稱中心，故 $\Psi(\xi, \eta;\rho)$ 對此中心，可有對稱或反對稱性。前者以 g (gerade) 字，後者以 u (ungerade) 字表之。故 (12) 有二式:

$$\left[-\frac{4}{(\xi^2-\eta^2)\rho^2}\left\{X-2Z\rho\xi-\frac{Z^2}{2}\rho(\xi^2-\eta^2)\right\}-V_g(\rho)\right]\Psi_g(\xi, \eta;\rho)=0$$

(XI-13)

$$\left[-\frac{4}{(\xi^2-\eta^2)\rho^2}\left\{X+2Z\rho\xi-\frac{Z^2}{2}\rho(\xi^2-\eta^2)\right\}-V_u(\rho)\right]\Psi u(\xi,\eta;\rho)$$

$$=0。\qquad\qquad(XI-14)$$

對此兩方程式中之參數 ρ 的任一固定值，求其本徵值 $V(\rho)$ 及函數 $\Psi(\xi,\eta;\rho)$ 故可得 $V(\rho)$ 函數。此二方程式的正確解 $V(\rho)$ 及 $\Psi(\xi,\eta;\rho)$，是已獲得的。

次乃假設

$$(H-E)\Psi(\xi,\eta,\psi;\rho,\theta,\varphi)=0 \qquad (XI-15)$$

方程式中之 Ψ，(不作（10）式特殊態的第（12）式)，按

$$[H_0-V(\rho)]\Psi_n(\xi,\eta,\psi;\rho)=0 \qquad (XI-16)$$

的全集函數 Ψ_n 展開

$$\Psi=\sum\Psi_n(\xi,\eta,\psi;\rho)\Phi_n(\rho,\theta,\varphi) \qquad (XI-17)$$

以此代入（15），並考慮（10）式的態，即得

$$(H_0+H_1-E)\Psi_g(\xi,\eta;\rho)\Phi_g(\rho)=0 \qquad (XI-18)$$

及類此的 $\Psi_u(\xi,\eta;\rho)\Phi_u(\rho)$ 式。(18) 式中之 H_1 乃（11）式，以 $\Psi_g(\xi,\eta;\rho)\,d\tau\left(d\tau=\frac{1}{8}\rho^3(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta\right)$ 乘（18）並對 $d\tau$ 積分，經較長的計算，可得

$$\left[-\frac{2m}{m+M}\nabla_\rho^2+U_g(\rho)-E\right]\Phi_g(\rho)=0, \qquad (XI-19)$$

$$U_g(\rho)=V_g(\rho)+\langle g|H_1|g\rangle+\frac{2m}{m+M}\int\left(\frac{\partial\Psi_\rho}{\partial\rho^2}\right)^2 d\tau$$

(XI-20)

$$<g|H_1|g> = \frac{2m}{m+M}\int \frac{\xi^2+\eta^2-2}{\xi^2-\eta^2}\left[(\xi^2-1)\left(\frac{\partial\Psi_g}{\partial\xi}\right)^2 + (1-\eta^2)\left(\frac{\partial\Psi_g}{\partial\eta}\right)^2\right]d\mathbf{r}$$

$$-\frac{4m}{m+M}\frac{1}{P}\int\frac{\partial\Psi_g}{\partial\rho}Y\Psi_g d\mathbf{r} \qquad \text{(XI-21)}$$

此（19）式的意義如下：如於（20）式略去後兩項 $\left(\frac{m}{M}\ll 1\right)$，則

$$U_g(\rho)\simeq V_g(\rho) \qquad \text{(IX-22)}$$

（19）式乃係一個一維座標 ρ 於位場 $V_g(\rho)$ 的運動。如 $Vg(\rho)$ 場有一最低値（minimum），則此運動係一振盪（vibration）。（20）式的後二項，代表電子的運動（ξ,η 座標）與質子的運動（座標 ρ）的耦合所引致的修正；他們皆小於 $V_g(\rho)$（爲 $Vg(\rho)$ 的 $\frac{m}{M}$ 倍）。

上述分析，乃闡明 Born 與 Oppenheimer 理論重要結果（8），（9）式的一個簡單的例題（爲簡明計，我們未考慮（8），（9）兩式中的轉動部分）。本節取自作者與 Rosenberg 及 Sandstrom 一文，見 Nuclear Physics, 16, 432(1960)。M. Born 與 J. Oppenheimer 文，見 Ann. d. physik, 84, 457 (1927)。

2. 分子的電子態——分子軌道（molecular orbital）法

按 Born 與 Oppeheimer 的分析（見前節），一個分子中電子的運動，其零階的近似考慮，可視爲係在固定的原子核的場的

運動。本節將按此觀點出發。

玆取一個分子，假設各原子的核皆固定於空間，各電子在各核的電場及電子間的電場運行。在第九，十章中，我們已知一個 N 電子的原子系統，其 Schrödinger 方程式是未有正確解法的，一個 ν 原子，N電子的分子系統，更為繁複，更祇有用近似法了。

近似法之一，是假設N電子的波函數，可寫成行列式

$$\Psi(r_1, r_2, \cdots r_N) \quad \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_a(1), \psi_b(1), \cdots\psi_N(1) \\ \psi_a(2) \ \ \psi_b(2) \ \ \cdots\psi_N(2) \\ \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \\ \psi_a(N)\psi_b(N)\cdots\psi_N(N) \end{vmatrix} \tag{XI-23}$$

式中的 $\psi_a(i)$，係一個電子 i 在各原子核及其它各電子的平均場中的 a 態的波函數*。這些 $\psi_a, \psi_b, \cdots$，可由變分方程式

$$\delta\int\Psi^* H\Psi d\tau_1\cdots\cdots\cdots d\tau_N = 0 \tag{XI-24}$$

定之。此是 Hartree-Fock 法。由分子場的 $\psi_a, \psi_b, \cdots$觀點出發，此法稱為"分子軌道法" (method of molecular orbitals)。闡明此分子軌道觀點的最簡單的例，即前節的 H_2^+ 系統——一個電子在兩個質子的場的系統。(16) 式，由 (3) 及 (6)乃

$$\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}+\left(\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\Psi^2}\right.$$

* (23) 式形式上與原子問題的 Slater 法相同，惟此處之 $\psi_a, \psi_b\cdots$，乃一個電子在分子的無球心對稱性的場的函數，非原子系統的有球心對稱場的函數也。(23) 式中的 (1), (2), ⋯，代表電子的座標及自旋。

$$+2\rho\left[\frac{1}{4}\left(\frac{E\rho}{2}-Z^2\right)(\xi^2-\eta^2)+Z\xi\right]\Bigg\}\Psi(\xi,\eta,\phi;\rho)=0$$

(XI-25)

此處的 $E=E(\rho)$，即（13），（14）式中的 $V(\rho)$。

以變數分離法，使

$$\Psi(\xi,\eta,\phi;\rho)=X(\xi)Y(\eta)\phi(\phi), \qquad \text{(XI-26)}$$

即得

$$\frac{d^2\phi}{d\phi^2}+\lambda^2\phi=0,\quad \lambda=\pm\ \text{整數}$$

$$\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{dX}{d\xi}\right]-\left[\frac{\lambda^2}{\xi^2-1}-2\rho\left\{\left(\frac{F\rho}{8}-\frac{Z^2}{4}\right)\xi^2+Z\xi\right\}-\mu\right]X(\xi)$$

$$=0 \qquad \text{(XI-27)}$$

$$\frac{d}{d\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{dY}{d\eta}\right]-\left[\frac{\lambda^2}{1-\eta^2}+\frac{\rho(E\rho-2Z^2)}{4}\eta^2+\mu\right]Y(\eta)=0$$

(XI-28)

λ 係一常數。最低態乃 $\lambda=0$（繞 A-B 之角動量$=0$）態，此二式（$\lambda=0$）早在 1927 年即爲 Burrau 作數字的解。（1931 年 Hylleraas 繼作此解），結果如下：$E(\rho)$ 於 $\rho\simeq2.0$ 處爲最低値。

$$E_{min}=-1.204\left(\frac{e^2}{2a}\right) \qquad \text{(XI-29)}$$

$$R_{min}\cong2a=1.06\times10^{-8}cm。$$

激起態（$\lambda\neq0$）及（14）式的（對A-B中點）反對稱的態，皆可由（27），（28）式的數字解得之（見 Bates, Ladsham 與 Stewart, Phil. Trans. Roy. Soc. A **246**, 215 (1953)）。

(26), (27), (28) 係二原分子的“分子軌道”的一例。

設取任一分子——非二原分子，則求此分子軌道，是極繁難的問題，故有作進一步的近似的必要，近似法之一，係以“原子軌道”的線性組合表“分子軌道”。所謂原子軌道 (atomic orbital) u_k，乃電子在一個原子的場的波函數，即第九，十章 Slater 法所用的 $\phi_a(r)$ 也。所謂線性組合，乃線性重疊之意，

$$\Psi(r)=\sum c_k u_k(r) \tag{XI-30}$$

此近似法稱爲 $LCAO$ (linear combination of atomic orbitals)。

玆以氫分子的電離子 H_2^+ 爲例，述明此近似法。

電子的“電子軌道” $u(r_A)$ 或 $u(r_B)$ 乃電子在質子 A 或 B 的電場的波函數，換言之，即以 A 或 B 爲中心的氫原子波函數

$$n_a(r_A)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}e^{-Zr_A}, \tag{XI-31}$$

$$v_b(r_B)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}e^{--Zr_B}$$

r_A, r_B 爲電子與 A，B 之距離，其單位爲 $a=\frac{\hbar^2}{me^2}$。假設 H_2^+ 的基態的函數爲

$$\Psi_0(r)=N_0[u(r_A)+u(r_B)], \tag{XI-32}$$

$$N_0^2 2(1+\Delta)=1$$

$$\Delta\equiv\int u^*(r_A)u(r_B)dr \tag{XI-33}$$

祇當 $R=A-B$ 距離極大時，$\Delta\to 0$。

以 (32), (31) 代入

$$E=\int \Psi_g(r)\left[-\nabla^2-Z\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)+\frac{Z^2}{R}\right]\Psi_g(r)d\boldsymbol{r}$$

(XI-34)

使 $Z=1$，則得下結果:

$$E_{min}=-1.11\left(\frac{e^2}{2a}\right);\quad \rho_{min}=\frac{R}{a}=2.2 \qquad \text{(XI-35)}$$

此值不如（29）的正確解。如視Z爲一參數，由變分

$$\delta E(Z;\rho)=0,$$

則得

$$E_{min}=-1.18\left(\frac{e^2}{2a}\right),\ \rho_{min}=2.0,\ Z\cong 1.2 \quad \text{(XI-36)}$$

如取對A，B中點有反對稱的

$$\Psi_u(r)=N_u[u(r_A)-u(r_B)] \qquad \text{(XI-37)}$$

$$N_u^2=\frac{1}{2(1-\Delta)},$$

則（34）式之積分，對R無最低值。$E_u(\rho)$（即（14）式的$V_u(\rho)$）係相斥性，H_2^+ 無穩定態 （見章末習題)。

玆應用 LCAO 法於氫分子 H_2 系統。

用 $a=\frac{\hbar^2}{me^2}$ 爲長度單位，$\frac{e^2}{2a}$ 爲能單位。H_2之 Hamiltonian 爲

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-e^2\left(\frac{1}{r_{1A}}+\frac{1}{r_{2B}}+\frac{1}{r_{1B}}+\frac{1}{r_{2A}}-\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{AB}}\right)$$

(XI-38)

使分子軌道爲Ψ_a，Ψ_b。由於電子自旋，此系統有單態 (singlet) 及三重態 (triplet)

$$\Psi(1,2)=\begin{cases}N_1[\Psi_a(\boldsymbol{r}_1)\Psi_b(\boldsymbol{r}_2)+\Psi_a(\boldsymbol{r}_2)\Psi_b(\boldsymbol{r}_1)]\chi^a\\ N_3[\Psi_a(\boldsymbol{r}_1)\Psi_b(\boldsymbol{r}_2)-\Psi_a(\boldsymbol{r}_2)\Psi_b(\boldsymbol{r}_1)]\chi^s\end{cases}$$

(XI-39)

玆取 $\Psi_a(r_1)$，$\Psi_b(r_2)$ 爲 (32) 式。則單態之函數 $\Psi(1,2)$ 爲

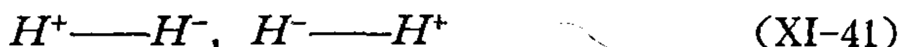
$$\Psi(1,2)=N[u(r_{1A})+u(r_{1B})][u(r_{2A})+u(r_{2B})]$$

(XI-40)

$$=N[u(r_{1A})u(r_{2B})+u(r_{2A})u(r_{1B})$$
$$+u(r_{1A})u(r_{2A})+u(r_{1B})u(r_{2B})]$$

(XI-40a)

(40a) 式的首二項，相應於一個電子聚於質子 A，一聚於 B。此顯係當 $r_{AB}=R$ 距離極大時的情形。第三，四兩項相應於兩個電子同聚於 A（或 B），換言之，H_2 的離子態 (ionic)



$$H^+——H^-,\ H^-——H^+ \qquad \text{(XI-41)}$$

在 H_2 的平衡態時，(41) 顯對 $\Psi(1,2)$ 的態，估計過甚了。按 (40a) 式計算 E，視 Z 爲一參數，以變分法

$$\delta E(Z)=\delta\int\Psi^*(1,2)H\Psi(1,2)dr_1dr_2=0 \qquad \text{(XI-42)}$$

可得下結果*:

$$E-2E(1s^2S)=-3.47 \text{ 電子伏}$$
$$\text{平衡態 } R_0=0.73\times10^{-8}cm \qquad \text{(XI-43)}$$

---

* 實驗結果及其他近似法計算結果，見本節末表。$E-2E(1s^2S)$ 乃係以兩個氫原子遠隔 $H(1s^2S)+H(1s^2S)$ 時之能量爲零點之意。下文 (73) 下各式同此。

爲減低（41）式離子態的重要性，$\Psi(1,2)$ 可代以下式

$$\Psi(1,2)=N[u(r_{1A})u(r_{2B})+u(r_{2A})u(r_{1B}) \\ +ku(r_{1A})u(r_{2A})+ku(r_{1B})u(r_{2B})] \qquad \text{(XI-44)}$$

以 Z 及 k 爲變分參數，（44）式的結果爲（Weinbaum, 1933年）

$$E-2E(1s^2S)=-4.00 \text{ 電子伏} \\ R_0=0.77\times10^{-8}cm \qquad \text{(XI-45)} \\ Z=1.193,\quad k=0.256$$

如取（N. Rosen, 1931年）

$$u(\mathbf{r}_{1A})=u_{1s}(\mathbf{r}_{1A})+\sigma u_{2p}(\mathbf{r}_{1A}) \qquad \text{(XI-46)}$$

（代表電子的不再以 A 作球心的對稱），視 σ 爲變數參數，則結果如下:

$$E-2E(1s^2S)=-4.02 \text{ 電子伏} \\ R_0=0.77\times10^{-8}cm \qquad \text{(XI-47)} \\ \sigma=0.10$$

如以（46）式代入（44）式（Weinbaum），則結果如下:

$$E-2E(1s^2S)=-4.10 \text{ 電子伏} \qquad \text{(XI-48)}$$

3. Heitler-London 理論——原子軌道法

由（23）式，另一近似法乃取電子在每個原子中的波函數爲 ϕ_a，ϕ_b……。

以 H_2 爲例。（39）式乃成

$${}^1\Psi(1,2)=N_1[u_a(\boldsymbol{r}_{1A})u_b(r_{2B})+u_a(r_{2A})u_b(_{1B})]\chi^a$$

(XI-49)

$${}^3\Psi(1,2)=N_3[u_a(\boldsymbol{r}_{1A})u_b(\boldsymbol{r}_{2B})-u_a(\boldsymbol{r}_{2A})u_b(\boldsymbol{r}_{1B})]\chi^t$$

$$N_1{}^2=\frac{1}{2(1+\Delta^2)},\quad N_3{}^2=\frac{1}{2(1-\Delta^2)},\qquad \text{(XI-50)}$$

$$\Delta=\int u_a{}^*(\boldsymbol{r}_{1A})u_b(\boldsymbol{r}_{1B})d\boldsymbol{r}_1$$

爲簡便計，下文將以u，v代u_a，u_b。

茲取軌道角動量爲零的態。相應於原子的S，P，……態，分子態的命名爲Σ，Π……等。如（49）式，其符號爲${}^1\Sigma$，${}^3\Sigma$態，由${}^3\Psi$，計算${}^3\Sigma$態之能

$$E({}^3\Sigma)=N_3{}^2\iint[u(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{2B})-u(\boldsymbol{r}_{2A})v(\boldsymbol{r}_{1B})]^*$$
$$\times H[u(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{2B})-u(\boldsymbol{r}_{2A})v(\boldsymbol{r}_{1B})]d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

(XI-51)

所謂“直接積分”（direct intergal），乃

$$\iint u^*(\boldsymbol{r}_{1A})v^*(\boldsymbol{r}_{2B})Hu(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{2B})d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

$$=E_a+E_b+2J+2J'+\frac{e^2}{R},\qquad \text{(XI-52)}$$

$$E_a=\int v^*(\boldsymbol{r}_{2B})v(\boldsymbol{r}_{2B})d\boldsymbol{r}_2\int u^*(\boldsymbol{r}_{1A})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1{}^2-\frac{e^2}{r_{1A}}\right]u(\boldsymbol{r}_{1A})d\boldsymbol{r}_1$$

(XI-53)

$$E_b=\int u^*(\boldsymbol{r}_{1A})u(\boldsymbol{r}_{1A})d\boldsymbol{r}_1\int v^*(\boldsymbol{r}_{2B})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2{}^2-\frac{e^2}{r_{2B}}\right]v(\boldsymbol{r}_{2B})d\boldsymbol{r}_2$$

(XI-54)

$$J=-e^2\iint|u(\boldsymbol{r}_{1A})|^2|v(\boldsymbol{r}_{2B})|^2\frac{1}{r_{1B}}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2=-e^2\int\frac{|u(r_{1A})|^2}{r_{1B}}d\boldsymbol{r}_1 \tag{XI-55}$$

$$J'=e^2\iint\frac{|u(\boldsymbol{r}_{1A})|^2|v(\boldsymbol{r}_{2B})|^2}{r_{12}}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{XI-56}$$

$$\frac{e^2}{R}=e^2\iint\frac{|u(\boldsymbol{r}_{1A})|^2|v(\boldsymbol{r}_{2B})|^2}{R}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{XI-57}$$

所謂“互換積分”（exchange integral）乃

$$\iint u^*(\boldsymbol{r}_{1A})v^*(\boldsymbol{r}_{2B})Hu(\boldsymbol{r}_{2A})v(\boldsymbol{r}_{1B})d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

$$=(E_a+E_b)\Delta^2+2K\Delta+K'+\frac{e^2}{R}\Delta^2 \tag{XI-58}$$

$$E_a\Delta^2=\int u^*(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{1B})d\boldsymbol{r}_1\int v^*(\boldsymbol{r}_{2B})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2{}^2-\frac{e^2}{r_{2A}}\right]u(\boldsymbol{r}_{2A})d\boldsymbol{r}_2 \tag{XI-59}$$

$$K\Delta\equiv-e^2\iint\frac{u^*(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{1B})v^*(\boldsymbol{r}_{2B})u(\boldsymbol{r}_{2A})}{r_{2B}}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

$$=-e^2\Delta\int\frac{v^*(\boldsymbol{r}_{2B})u(\boldsymbol{r}_{2A})}{r_{2B}}d\boldsymbol{r}_2 \tag{XI-60}$$

$$K'\equiv e^2\iint\frac{u^*(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{1B})u(\boldsymbol{r}_{2A})v^*(\boldsymbol{r}_{2B})}{r_{12}}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{XI-61}$$

$$\frac{e^2}{R}\Delta^2=e^2\iint\frac{u^*(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{1B})u(\boldsymbol{r}_{2A})v^*(\boldsymbol{r}_{2B})}{R}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{XI-62}$$

以（52）—（62）各式代入（51）式，即得

$$E({}^3\Sigma)=E_a+E_b+\frac{e^2}{R}+\frac{1}{1-\Delta^2}[2J+J'-2K\Delta-K'] \tag{XI-63}$$

同法，以 ${}^1\Psi$ 代 ${}^3\Psi$，則（51）式成

$$E({}^1\Sigma)=E_a+E_b+\frac{e^2}{R}+\frac{1}{1+\Delta^2}[2J+J'+2K\Delta+K'] \quad \text{(XI-64)}$$

上各式中的積分如Δ，J，J'，K，K'，皆有如 $u(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{1B})$ 式的函數，其原點分在A及B兩點。計算這些積分可引用橢圓座標，如（XI-1）式。

H_2 的基態，可用氫原子的 1s 波函數（31）爲u及v。故

$$\Delta=\frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3\frac{R^3}{8}\iiint e^{-\frac{ZR}{a}\xi}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\Psi$$

$$=\frac{1}{4}\left(\frac{ZR}{a}\right)^3\int_1^\infty\int_{-1}^1 e^{-\rho\xi}(\xi^2-\eta^2)d\eta d\xi$$

$$=e^{-\rho}\left(1+\rho+\frac{1}{3}\rho^2\right), \quad \text{(XI-65)}$$

$$\rho=\frac{ZR}{a} \quad \text{(XI-66)}$$

$$J=-e^2\frac{\rho^3}{4}\int_1^\infty\int_{-1}^1\frac{2e^{-\rho(\xi+\eta)}}{R(\xi-\eta)}(\xi^2-\eta^2)d\eta d\xi$$

$$=-\frac{e^2}{R}[1-e^{-2\rho}(1+\rho)] \quad \text{(XI-67)}$$

$$J'=\frac{e^2}{R}\left[[1-e^{-2\rho}\left(1+\frac{11}{8}\rho+\frac{3}{4}\rho^2+\frac{1}{6}\rho^3\right)\right]$$

(XI-68)

$$K=-\frac{e^2}{R}e^{-\rho}(\rho+\rho^2) \quad \text{(XI-69)}$$

$$K'=\frac{e^2}{sa}\left[e^{-2\rho}\left(\frac{25}{8}-\frac{23}{4}\rho-3\rho^2-\frac{1}{3}\rho^3\right)\right.$$

$$\left.+\frac{6}{\rho}\{(\gamma+ln\rho)\Delta-2\Delta\Delta'E_i(-2\rho)+\Delta'^2E_i(-4\rho)\}\right]$$

(XI-70)

$$\left.\begin{aligned} \Delta' &= e^{\rho}\left(1-\rho+\frac{1}{3}\rho^{2}\right) \\ E_i(-x) &= -\int_x^{\infty}\frac{1}{t}e^{-t}dt \\ \gamma &= \text{Euler 常數} = 0.5772\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XI-71)}$$

上述理論係 W. Heitler 及 F. London 1927年之作。數字之計算則係 Y. Sugiura 翌年所作。伊取 $Z=1$，其結果如下:

$E(^3\Sigma)$ 係排斥性，各 R 値皆無最低値， (XI-72)

$E(^1\Sigma)$ 於 $R_0=0.8\times10^{-8}cm$ 處有最低値，其最低値爲

$$E(^1\Sigma)-2E(1s^2S)=-3.14 \text{ 電子伏} \qquad \text{(XI-73)}$$

此結果與實驗結果

$$E(^1\Sigma)-2E(1s^2S)=-4.72 \text{ 電子伏}, \quad R_0=0.74\times10^{-8}cm \qquad \text{(XI-74)}$$

較，雖不甚準確，但此理論已可解釋兩個氫原子有構成一穩定分子的情形。$^3\Sigma$ 態則係不穩定態。

$E(^3\Sigma)-E(^1\Sigma)$ 之差，按 (63) 及 (64) 式，如 $\Delta<1$，約爲

$$-2(2K\Delta+K')>0$$

$K\Delta$ 按 (60) 式乃兩個電子的“互換”作用，其絕對値 $|K\Delta|$ 視電子以 A 及 B 作中心的 $u(\boldsymbol{r}_{1A})v(\boldsymbol{r}_{1B})$ 兩函數的互疊量而定；其互疊量 (overlap) 愈大，則 $|K\Delta|$ 愈大。Heitler 與 London 的理論要點，乃係謂兩個原子能構成一穩定態，是由於一個原子的

一電子，與其他原子的一電子間的互換作用，二者的自旋角動量方向相反（成一單態 singlet），而構成一個"化學鍵"（bond）。這個理論，解釋了化學中所謂同極鍵（homopolar bond）的成因，故可謂成了化學中分子結構理論的基礎。

王守競（1928年）用上述各式，視 Z 爲變分參數，計算 $E(^1\Sigma)$，得較（73）爲佳的結果：

$$E(^1\Sigma)-2E(1s^2S)=-3.76 \text{ 電子伏} \qquad R_0=0.76\times10^{-8}cm \tag{XI-75}$$

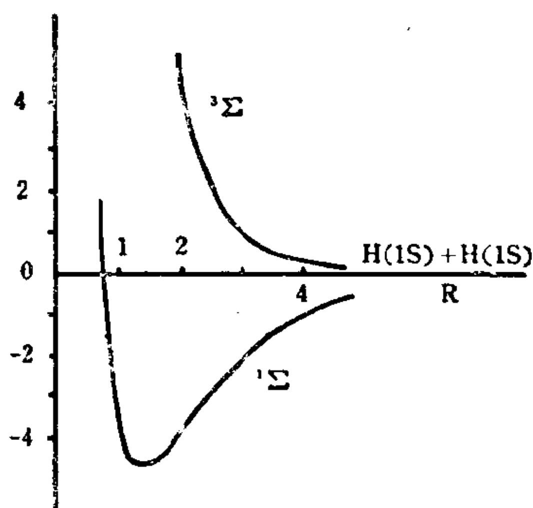
最佳的 $E(^1\Sigma)$ 值，係 James 與 Coolidge 於 1933 年的計算，用 Hylleraas 氏的變分函數，含有 r_{12} 變數，可準確的計算兩個電子間的相關效應（correlation）。

下表總述各近似法所得的結果。下圖示 $^1\Sigma$，$^3\Sigma$ 態的能，$E(^1\Sigma)-2E(1s^2S)$，$E(^3\Sigma)-2E(1s^2S)$ 與 R 的關係（見（43）式下註）。圖中橫座標爲兩質子的距離 R，其單位爲 $a=0.528\times10^{-8}cm$；縱座標爲能，其單位爲電子伏（e.v.）。

作者及近似法	Z	$E(^1\Sigma)-2E(1s)$ (電子伏)	R_0 (10^{-8}公分)	v (cm^{-1})	本章
Heitler-London-Sugiura	1	−3.14	0.80	4800	(73)
王守競變分法	1.166	−3.76	0.76	4900	(75)
分子軌道	1.193	−3.47	0.73		(40a) (43)
Weinbaum (電離項)	1.193 $k=0.256$	−4.00	0.77	4750	(44) (45)
Rosen ($2p$函數)	$\sigma=0.10$	−4.02	0.77	4260	(46), (47)
Weinbaum (電離項加 $2p$ 項)	1.19 k=0.176 $\sigma=0.07$	−4.10			(48)

James與Coolidge (Hylleraas 函數)		−4.722	0.74		
實驗		−4.72	0.7395	4405.3	(74)

(XI-76)



(XI-76A)

4. 原子的化學鍵的方向性

原子價 (valence) 的觀念，是從經驗得來的，早在十九世紀 Mendeleef 發現原子週期性時，可以說已穩含了原子價的認識。到了1910年代後期，在量子力學之前，化學家不僅對原子價有很正確的知識，甚且對原子價的方向性，亦有正確的經驗知識。美國的物理化學家 G. N. Lewis 對原子價的工作，後來從量子力學的觀點看，可謂使人訝異的正確。

量子論對原子的週期性問題的重大貢獻，是 Pauli 的"排斥原理" (Exclusion principle)——謂原子中不可能有兩個電子，具有完全相同的量子數，如我們記得 Pauli 創議這個原理（1925

年)，是在量子力學眞正展開了之前，且在電子自旋理論之前，則確非所謂“水到成渠”的情事。有了電子自旋，量子數 n, l, m_l, m_s 有了量子力學上的意義，加上 Pauli 原則，原子的週期性（殼層的觀念）可謂已可瞭解，同時原子價的觀念，亦得了初步的瞭解。但原子價較深入的瞭解，如原子如何的結合成分子，尤其如原子化學鍵的方向性（例如 H_2O 分子的成兩等邊三角形，NH_3 的成錐形，CO_2 的對稱直線形，CH_4 的成等邊四面體等）問題，則有賴 Heitler-London 的理論（見上等第 3 節），和本節下文所述的理論（L. Pauling 氏的貢獻甚大)。

Heitler-London 理論的主要結果，乃係謂兩個原子成一穩定的分子態的條件，係一個原子的一電子，與另一原子的電子的互換 (exchange) 作用，此兩個電子的波函數在空間的互疊 (overlap) 愈大則態愈穩定。這樣的兩個電子（有反向的自旋角動量)，構成所謂共價鍵 (covalent bond)。氫和鹼金屬原子（滿殼層外）有一個電子，可和另一原子的一個電子，成一共價鍵，故其原子價爲 1。鹼土原子如鎂，鈣等滿殼層外有兩個電子，可和外來的兩個電子成兩個共價鍵，故其原子價爲 2。滿殼層中的電子，其結合能 (binding energy) 通常皆甚大（比較殼外的電子言)，故通常不參與和外來電子成共價鍵。

按此則有滿殼層電子的原子，如鹵素氦、氖、氬等，其原子價爲 0；鹼金屬鋰、鈉、鉀等爲 1；鹼土如鈹、鎂、鈣、鋇等爲 2；硼、鋁等爲 3。按此則碳（電子組態爲 $1s^2 2s^2 2p^2$）滿殼層 $1s^2 2s^2$ 外有兩個電子，其原子價應爲 2。碳確有二價的化合物，

如一氧化碳 CO。但碳在大多情形下（全部的有機化合物），其價爲4，如 CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 等。又氮的電子組態爲 $1s^2 2s^2 2p^3$，其原子價應爲3，惟由下各化合物 N_2O, NO, N_2O_3, NO_2…等，其原子價有 1, 2, 3, 4…等值。凡這些規則性及不規則性，按量子力學應皆可以瞭解的。

先取氧原子，其電子組態爲 $1s^2 2s^2 2p^4$。四個 $2p$ 電子的"軌道"（orbital，係指 n, l, m_l, m_s 量子數的波函數），按 Pauli 原則，可爲下6個中之4：

M_s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
M_l	1	0	-1	1	0	-1

(XI-77)

故4個 $2p$ 電子中，最少必有一對的自旋角動量是反向的。如我們作一假設：兩個自旋反向的電子，已配成一對，不易再和別的電子成共價鍵，則四個 $2p$ 電子中剩下兩個可參與和別的原子成共價鍵。此兩個 p 電子的 m_l，可取 $-1, 0, 1$ 三值的任何兩值。

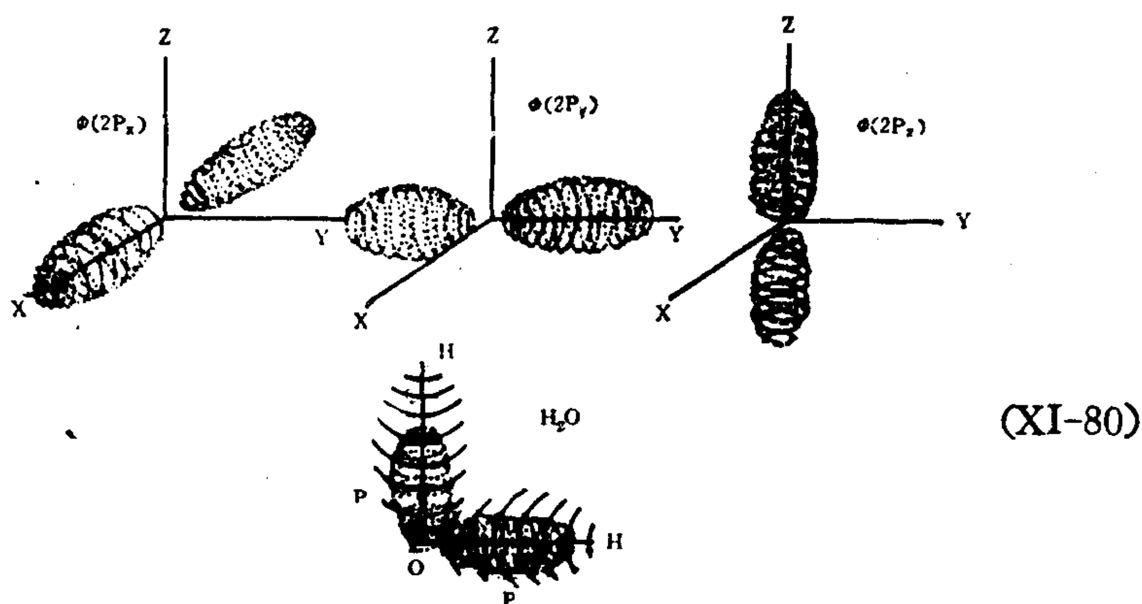
p 電子波函數的角的部分 $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = P_l^{m_l}(\cos\theta)e^{im\varphi}$ 有三式

$$P_1^1(\cos\theta)e^{i\phi},\ P_1^0({}_n\cos\theta),\ P_1^{-1}(\cos\theta)e^{-i\phi} \quad \text{(XI-78)}$$

由此，可以構成三個線性獨立的函數

$$\sin\theta\sin\phi,\ \sin\theta\cos\phi,\ \cos\theta。 \quad \text{(XI-79)}$$

此三函數（乘以向徑部分 $R_{nl}(r)$）在空間的分布略如下圖



(XI-80)

設有二氫原子，各以一電子與（80）三個分布中之一作共價鍵，按上節理論，此系統的最穩定態（能最低），乃每一氫原子的電子，與氧的一個 $2p$ 電子波函數，作最大的互疊，略如（80）下圖。按此，則 H_2O 分子應作一直角的三角形。此與由其他實驗結果分析所得之105°有微差。此乃因上述的論據，不是正確的（如忽略了兩個氫原子的排斥因素等)。

次考慮碳原子爲4的問題。C原子組態 $1s^2 2s^2 2p^2$ 宜祇有原子價２。能有原子價４的組態之一乃 $1s^2 2s 2p^3$ 驟觀之，$1s^2 2s^2 2p^2\,{}^3P$ 之能，低於 $1s^2 2s\,2p^2\,{}^5S$ 數個電子伏。以一個自由C原子言，由 $1s^2 2s^2 2p^2\,{}^3P$ 激起至 $1s^2 2s\,2p^3\,{}^5S$ 需幾個電子伏的能。惟當一個C原子與四個H原子結合成 CH_4 分子時，四個共價鍵產生的結合能（binding energy)，可提供上述的由 ${}^3P$ 至 ${}^5S$ 的激起能而有餘。從能量的觀點，是無何問題的。問題乃四個鍵的方向性，蓋即以 $2s2p^3$ 電子組態言，三個 p 電子的波函數分布將在 x，y，

z 三軸方向成直角形，一個 s 電子則有球心對稱的分布，無 CH_4 的由中心至四頂點的四個方向性。

C 原子的共價鍵的方向對稱性，僅從一個自由 C 原子的電子組態 $2s2p^3$ 的觀點不能解釋，已如上述，故需要另一考慮點，這亦即上述的"能"的觀點。當一個 C 原子與四個 H 原子交互作用成 CH_4 時，由於這些强的交互作用（顯示於四個共價鍵的結合能），C 原子的 $2s$ 和 $2p$ 態，成爲簡併情形（$2s$，$2p$ 的能，約略相同的情形）。故 $2s2p^3$ 的

$$\phi(2s),\qquad \phi(2p_x),\qquad \phi(2p_y),\qquad \phi(2p_z)\qquad \text{(XI-81)}$$

四個波函數，應代以四個正交，線性獨立的組合

$$\phi_i=a_i\phi(2x)+b_i\phi(2p_x)+c_i\phi(2p_y)+d_i\phi(2p_z)$$

$$i=1, 2, 3, 4。$$

如取

$$\begin{aligned}
\phi_1&=\frac{1}{2}(\phi(2s)+\phi(2p_x))+\phi(2p_y)+\phi(2p_z)),\\
\phi_2&=\frac{1}{2}(\;\text{“}\;+\;\text{”}\quad-\quad\text{“}\;-\;\text{”})\\
\phi_3&=\frac{1}{2}(\;\text{“}\;-\;\text{”}\quad+\quad\text{“}\;-\;\text{”})\\
\phi_4&=\frac{1}{2}(\;\text{“}\;-\;\text{”}\quad-\quad\text{“}\;+\;\text{”})
\end{aligned}\qquad \text{(XI-82)}$$

則此四"電子軌道"在空間的分布，係繞着四個軸作對稱的分布，四個軸面係由中心指向規則四面體的四個頂點。CH_4，CCl_4 及其他的規則四面體的共價鍵方向性，乃可按 Heitler-London 理

論的最大穩定態條件而得瞭解。

(82) 式的電子軌道組合，稱爲"雜交的電子軌道" (hybridized orbitals)，上述的理論稱爲"雜交電子軌道理論"。

由 (81) 的四個電子軌道，可取其他的組合，如

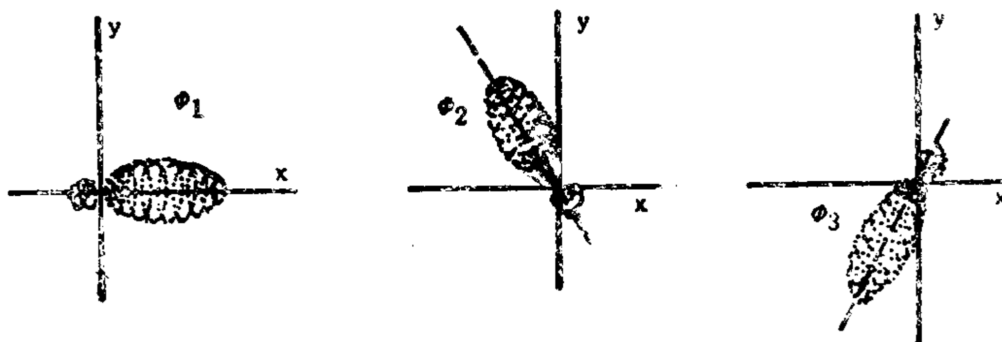
$$\phi_1=\frac{1}{\sqrt{3}}(\phi(2s)+\sqrt{2}\phi(2p_x)),$$

$$\phi_2=\frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\phi(2s)-\phi(2p_x)+\sqrt{3}\phi(2p_y)),$$

$$\phi_3=\frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\phi(2s)-\phi(2p_x)-\sqrt{3}\phi(2p_y)),\qquad \text{(XI-83)}$$

$$\phi_4=\phi(2p_z)。$$

ϕ_4 係沿 z－軸，ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 則繞三個在 $x-y$ 平面之軸，作對稱的分布，略如下圖



(XI-84)

(83)，(84) 的雜交電子軌道，適用於石墨 (graphite) 晶格的情形。

就原則言，何情形須用 (82)，或 (83)，或其它的雜交原子軌道，可由各模型的結合能的計算決定之。事實上，準確的計

算，甚爲繁長，故多有藉經驗的知識爲出發點。在氫分子外的任何分子，其有關共價鍵穩定性的“直接”及“互換”積分 J, J', K, K' 等（見 (55), (56), (60), (61) 各式）的計算，皆甚複雜，故文獻中有若干不同的近似計算法，甚或有各積分的半理論半經驗性的近似值，表列爲各分子之用者。由於複雜分子結構問題的正確計算的不易，基本的量子力學原理，乃代以各種的近似法。所謂量子化學，多係此也。

5. 共振態 (resonance states)

上節所述之共價鍵 (covalent bond) 理論，係極限簡單的情形。以之應用於 CO_2 分子，其化學鍵公式



$$O=C=O, \qquad \text{(XI-85)}$$

的電子結構（所謂偶鍵，pair bond）乃如下圖

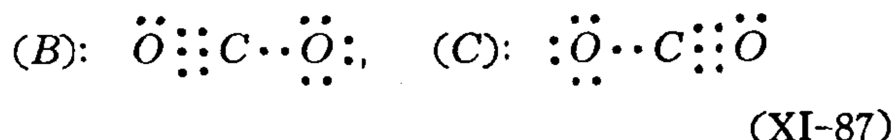


$$(A):\ :\ddot{O}::C::\ddot{O}: \qquad \text{(XI-86)}$$

O原子旁的 6 個電子乃 $2s^2 2p^4$，C 旁的 4 個，乃 $2s2p^3$。（各原子的 $1s^2$ 電子，皆不參與分子的結合，故不錄）。(86) 式的電子分布，對分子中心有對稱性。

然由 CO_2 分子的振動頻率 ν_1 所得的 $C{=}0$ 間的位能常數（見下章）及由 CO_2 的轉動光譜或電子繞射所得 $C=O$ 距離的觀點，則 $C=O$ 鍵的性質，似介乎雙價鍵 $C=C$（如 C_2H_4 分子）與三價鍵 $C\equiv C$（如 C_2H_2 分子）二者之間。此點的解釋，

乃係假設 CO_2 的電子結構，係（86）式與下二式的線性重疊



(XI-87)

或按（85）式，



$$^{+}O\equiv C-O^{-},\quad {}^{-}O-C\equiv O^{+} \tag{XI-88}$$

換言之，一端的O原子少了一電子，移至另一端的O原子。(88)式的CO_2的電子分布是不對稱的，是有極的（polar）。惟（88）中兩個結構的等量重疊（再加（86）式），結果仍是對稱的，同極的（homopolar）。

（87）式的兩個結構，顯然是有相同的能的態，亦即簡併態。(A), (B), (C) 三個態的線性組合的態

$$\Psi=a\Psi_A+b\Psi_B\pm b\Psi_C, \tag{XI-89}$$

按微擾理論的一般性結果，其能必低於 (A), (B), (C) 的任一態*。故（89）式的態，較簡單的（86）式更穩定。

如三價鍵 $C\equiv O$ 使 CO 的距離縮小，較一價鍵 $C-O$ 的使二者距離增加爲多，則（89）式的態，其CO距離較（86）式的 $C=O$ 爲小。這便與上述觀察的情形相符。

（89）式代表電子的態。在 (A), (B), (C) 三個結構間"往返"或"共振"。

以共振態解釋分子的結構穩定及分子的對稱性，是 Linus Pauling（1932年）的理論。

---

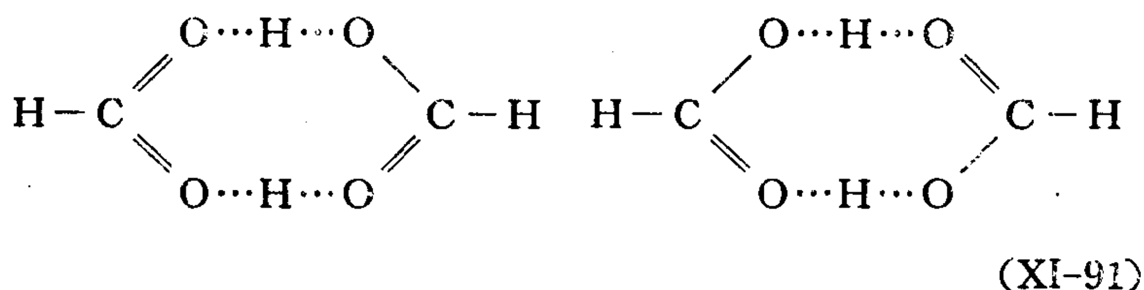
* 見第六章習題 3。

氫鍵 (hydrogen bond) 的觀念，可以下例述明之。$HCO \cdot OH$ 分子在高溫度（氣態）時，有一振動頻率 $\nu = 3570cm^{-1}$，屬於 O-H 鍵；在液態，此頻率移至 $\nu = 3080cm^{-1}$。此現象之解釋，乃氣態的分子，其結構式為



(XI-90)

每一線代表一共價鍵（偶鍵）。在液態，由於"氫鍵"，兩個單分子 (monomer) 如 (90)，連合成一個雙分子 (dimer)，如下圖。



(XI-91)

(91) 的兩態，顯是簡併態，由二態間的共振，其線性組合態的能，較二態之任一為低，因之此雙分子的穩定性增强。

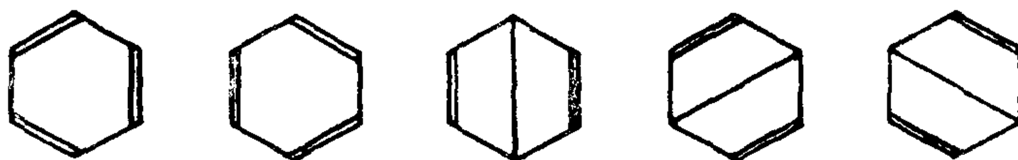
在 (90) 式結構中，OH 為一正常的共價鍵，其"本徵"頻率為 $3570cm^{-1}$。在 (91) 式，O 與 H 間的電子，分據於 H 與兩個 O 原子，其結合力低減，其頻率乃降至 $3080cm^{-1}$。

共振態觀念的最佳應用例子乃苯分子 C_6H_6 的結構問題。

C_6H_6 分子的每 $-C$ 原子與 $-H$ 原子構成 $-CH$ 鍵，是無何疑問的。問題乃是其餘的九個 $C-C$ 鍵的位置，可解釋苯分子的穩定性。

按 C 的化學鍵的方向性（見 (82) 式），六個 C 原子，可有

下式的電子偶鍵結構



(XI-92)

Pauling 及 Wheland (1933年) 的理論，謂苯分子的基態，乃由上五個"正則結構"的線性組合

$$\Psi = 0.622(\Psi_1 + \Psi_2) + 0.273(\Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_5)$$

(XI-93)

構成，其穩定性較其原式 Ψ_1, Ψ_3 爲大，且具有六角對稱性（對稱群符號爲 D_{6h}）。這對稱性乃一切化學的及 Raman 和紅外光譜的分析結論。

第十二章

二原分子

1. 二原分子的振動及轉動

第十一章第1節曾以最簡單的二原分子——H_2^+爲例，由其正確的 Hamiltonian，分析其電子運動部分與振動及轉動部分的近似分離法的依據。由（XI-17）式，H_2^+的波函數可寫成下式

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\rho})=\sum_n \psi_n(\boldsymbol{r};\rho)\Psi_n(\boldsymbol{\rho})$$

$\boldsymbol{r}$ 乃電子的座標，$\boldsymbol{\rho}(\rho,\theta,\varphi)$乃$H^+$——$H^+$ 啞鈴的振動及轉動座標。此一般式的近似式，爲此級數的一項

$$\psi_n(\boldsymbol{r};\rho)\Psi_n(\boldsymbol{\rho}) \tag{XII-1}$$

$\psi_n(\boldsymbol{r};\rho)$係（質子固定位置時）電子波函波；$\Psi_n(\boldsymbol{\rho})$ 係振動及轉動函數。由（XI-19）式，$\Psi_n(\boldsymbol{\rho})$的方程式乃*

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R{}^2+V(R)-E\right]\Psi(\boldsymbol{R})=0$$

此處的 $V(R)$ 乃類似而更複雜的（XI-20）式。如略去$\dfrac{m}{\mu}$值的小

---

* （XI-19）式首項，如用 c.g.s. 單位，乃係$-\dfrac{\hbar^2}{M}\nabla_R{}^2$，即兩個質點（質量每個爲$M$）的相對運動的動能。參閱（XI-1）式下文及註。

修正項，則 $V(R)$（見（XI-22）式）係分子振動的位能。由（XI-5）式的 ∇^2，下式乃成

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right)+\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial x}\left((1-x^2)\frac{\partial}{\partial x}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{1}{1-x^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+V(R)-E\right]\Psi(\boldsymbol{R})=0 \qquad \text{(XII-2)}\right.$$

$$x=\cos\theta$$

以變數分離法，使

$$\Psi(\boldsymbol{R})=\psi(R)\Theta(\cos\theta)\Phi(\varphi)$$

即得

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi,\quad m=\pm\text{整數} \qquad \text{(XII-3)}$$

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx}\right]+\left[J(J+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]\Theta=0,$$

$$J=\text{整數}\geq|m| \qquad \text{(XII-4)}$$

$$\frac{1}{R^2}\frac{d}{dR}\left[R^2\frac{d\psi}{dR}\right]+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(R))-\frac{J(J+1)}{R^2}\right]\psi(R)=0$$

$$\text{(XII-5)}$$

第（3），（4）乃分子的轉動的 Schrödinger 方程式；其本徵值 m 及 J 及本徵函數

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},\qquad \Theta=\Theta_J^m(\cos\theta) \qquad \text{(XII-6)}$$

皆已見第四章第 4 節。轉動能乃

$$E_r=\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}J(J+1), \qquad \text{(XII-6a)}$$

因與 m 無關，故每一 J 態乃 $2J+1$ 度的簡併。（見下文（XIII-38,

39)。第（5）式乃分子的振動方程式。此式與通常的一維簡諧或非簡諧振動的差別，乃 $J(J+1)$ 項。此項乃轉動所引致之離心力的效應。

在解第（5）式時，我們需知 $V(R)$。由第（XI-76A）圖，$V(R)$ 的形式，可以下式表之（稱為 Morse 位能）

$$V(R)=D(1-y)^2,\quad y=e^{-\alpha(R-R_e)} \tag{XII-7}$$

R_e 係 H_2 分子平衡態的核距，D 係分子在 ${}^3\Sigma$ 態的分離能 (dissociation energy) 即 $V(R=\infty)-V(R_e)=D$。α 則一常數，與微幅度振動頻率 ν 的關係為（見下文（24）式）

$$\nu=\frac{\alpha}{2\pi}\sqrt{\frac{2D}{\mu}} \tag{XII-8}$$

茲按（7）的第二式作變數由 R 至 y 之變換，使第（5）式成

$$\frac{1}{y}\frac{d}{dy}\left(y\frac{d\chi}{dy}\right)+\frac{2\mu}{\alpha^2\hbar^2}\left[\frac{E-D}{y^2}+\frac{2D}{y}-D-A\left(\frac{R_e}{R}\right)^2\frac{1}{y^2}\right]\chi=0 \tag{XII-9}$$

$$\chi\equiv R\psi(R)$$

$$A\equiv\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^{\,2}}J(J+1) \tag{XII-11}$$

鄰近 R_0 處，$|1-y|$ 之值≪1。茲將 $\left(\frac{R_0}{R}\right)^2$ 展開

$$\left(\frac{R_0}{R}\right)^2=\left(1-\frac{1}{\alpha R_e}\ln y\right)^{-2}$$

$$=1+\frac{2}{\alpha R_e}(y-1)+\left(-\frac{1}{\alpha R_e}+\frac{3}{(\alpha R_e)^2}\right)(y-1)^2+\cdots \tag{XII-12}$$

如略去 $(y-1)^2$ 以後的項，則（9）式成

$$\frac{1}{y}\frac{d}{dy}\left(y\frac{d\chi}{dy}\right)+\frac{2\mu}{\alpha^2\hbar^2}\left[\frac{E-D-C_0}{y^2}+\frac{2D-C_1}{y}\right.$$

$$\left.-(D+C_2)\right]\chi=0 \qquad \text{(XII-13)}$$

$$C_0=\left(1-\frac{3}{\alpha R_e}+\frac{3}{\alpha^2 R_e^2}\right)A,$$

$$C_1=\left(\frac{4}{\alpha R_e}-\frac{6}{\alpha^2 R_e^2}\right)A, \qquad \text{(XII-14)}$$

$$C_2=\left(-\frac{1}{\alpha R_e}+\frac{3}{\alpha_2 R_e^2}\right)A$$

玆使

$$\eta=\frac{\sqrt{2\mu(D+C_2)}}{\alpha\hbar},$$

$$-\frac{\alpha^2\hbar^2\beta^2}{8\mu}=E-D-C_0, \qquad \text{(XII-15)}$$

$$z=2\eta y,\ \ \chi(z)=e^{-z/2}z^{\beta/2}F(z), \qquad \text{(XII-16)}$$

則（13）式成

$$z\frac{d^2F}{dz^2}+(\beta+1-z)\frac{dF}{dz}+\frac{1}{2}(2\eta-\beta-1)F=0$$

$$\text{(XII-17)}$$

玆作級數解的假設

$$F(z)=\sum c_k z^k \qquad \text{(XII-18)}$$

則 c_k 的遞推關係爲

$$c_{k+1}=-\frac{\frac{1}{2}(2\eta-\beta-1)-k}{(k+1)(\beta+k+1)}c_k \qquad \text{(XII-19)}$$

故（18）級數於 k 極大時的漸近式爲 e^z。由（16）式，則 χ 於 z

值大時（$z\to 2\xi e^{\alpha R_0}>1$）其值亦大。如使（18）式於 $k=n$（$n=$一整數）時終止，則

$$\frac{1}{2}(2\eta-\beta-1)=n \qquad \text{(XII-20)}$$

此式乃定（17）式的本徵值。以此代入（17），卽得

$$z\frac{d^2F}{dz^2}+(\beta+1-z)\frac{dF}{dz}+nF=0 \qquad \text{(XII-21)}$$

其解爲簡倂（或稱 confluent）超幾何函數*

$$F(-n,\beta+1;z)$$

$$=1-\frac{n}{\beta+1}\cdot\frac{z}{1}+\frac{n(n-1)}{(\beta+1)(\beta+2)}\frac{z^2}{2!}-\frac{n(n-1)(n-2)}{(\beta+1)(\beta+2)(\beta+3)}\frac{z^3}{3!}$$

$$+\cdots\cdots+(-1)^n\frac{1}{(\beta+1)(\beta+2)\cdots\cdots(\beta+n)}z^n \qquad \text{(XII-22)}$$

由（20）及（15），可得下近似本徵值：

定義

$$\nu\equiv\frac{\alpha}{2\pi}\sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \quad (cm^{-1})$$

$$x\equiv\frac{1}{2\eta}=\frac{h\nu}{4D}=\frac{h\alpha^2}{8\pi^2\mu\nu} \qquad \text{(XII-24)}$$

$$B_0\equiv\frac{h}{8\pi^2I_ec} \quad (cm^{-1}),\ I_e=\mu R_e^2$$

$$\zeta\equiv 6B_ex\left(\sqrt{\frac{B_e}{x\nu}}-\frac{B_e}{x\nu}\right) \ (cm^{-1})$$

* （16）式之 $\chi(z)$的歸一化，

$$N^2\int_0^\infty[\chi(z)]^2dr=1$$

將於本節末附錄計算之。

$$\xi \equiv \frac{4}{\nu^2} B_e^3 \qquad (cm^{-1})$$

$$\frac{E_{v,J}}{h} = \left(v+\frac{1}{2}\right)\nu - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x\nu + B_e J(J+1)$$

$$-\zeta\left(v+\frac{1}{2}\right)J(J+1) - \xi J^2(J+1)^2 \ \ (cm^{-1})$$

(XII-25)

此式首項爲簡諧振動能（v 係振動量子數，替代了（20）式中的 n）；第二項係振動能的非簡諧性修正；第三項係轉動能。此三項係視分子振動時無轉動，及轉動時不振動的兩種運動各自獨立的情形。末項 ξ 的乃轉動能因轉動的離心力改變分子的慣性矩的修正。此效應自係轉動愈烈而愈大，故與轉動量子數四次方成比例。

（25）式的第四項與振動量子數 v 及轉動量子數 J 皆有關，顯係振動與轉動的"耦合"（交互影響）。此項按（24）式的 ζ，含有二項，相應兩個來源。

(i) 由於分子的振動，分子的慣性矩 $I=\mu R^2$ 不是一個常數 $I_e=\mu R_e^2$ 而係作週期的變動的。欲計算此振動對轉動能的影響，我們可視振動爲簡諧的．振動中，R 值在平衡態值 R_0 兩方作週期改變，因之轉動能（與 $I=\mu R^2$ 成反比）亦隨之而變。因 $\frac{1}{(R_e-\Delta R)^2} > \frac{1}{(R_0+\Delta R)^2}$，故此項修正係正號的。經計算後，可得此修正爲（近似值）

$$\frac{6B_e^2}{\nu}\left(v+\frac{1}{2}\right)J(J+1) \qquad \text{(XII-26)}$$

此與 x 無關，蓋計算時係視振動爲簡諧的。其非簡諧性，祇係上述修正的小修正而已。上式即（24）ζ 式中的第二項，於（25）式中以正號出現。

（ii）　由於分子的轉動所生的離心力，分子的平衡距離 R_e 乃有改變。此項改變 ΔR_e，自與振動的位能常數有關（ν 愈大，ΔR_e 愈小）；但 ΔR_e 自亦與轉動有關（J 愈大，ΔRe 愈大）。如振動係簡諧的，即振動位能函數係

$$V(R)=\frac{1}{2}k(R-R_e)^2,$$

則 R_0 的改變，不影響振動的頻率 ν。惟如振動係非簡諧（如（7）式的），則由轉動離心力引致的 ΔR_e，將改變 ν。此效應顯與非簡諧性的 x 參數有關。以第（7）式的位能函數言，$\Delta R_e>0$ 引致 ν 的低減。故此項效應，引致負號的修正能。由計算，可得

$$-6B_ex\sqrt{\frac{B_0}{x\nu}}\left(v+\frac{1}{2}\right)J(J+1) \qquad \text{(XII-27)}$$

此乃（24）式 ζ 的首項，以負號出現於（25）式的能也。

本節上文詳述一個二原分子的振動及轉動問題。一個多原分子，有多個簡正振動態及複雜的轉動態，振動與轉動的交互影響的計算，遠較困難，玆祇以第（25）式結果爲例，闡明這些交互影響的一般性質。

第（25）式中各項的數値，可由下表數個分子見之。

	$\nu\ cm^{-1}$	$x\nu\ cm^{-1}$	$B_e\ cm^{-1}$	$I_e \times 10^{40}$c.g.s.	$\zeta\ cm^{-1}$	$\xi\ cm^{-1}$
HF	4141	90.8	20.956	1.322	0.798	0.00215
HCl	2989	51.65	10.593	2.612	0.307	0.00052
HBr	2649.7	(44)	8.476	3.263	0.230	0.00034

(XII-28)

2. 二原分子的光譜

一個二原分子的能及波函數，按 (XI-8)，(XII-25)，(XII-6)，(XII-10)，(XII-16)，

$$E=E_n+E_v+E_r+E_{v,r}$$

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\left[1-x\left(v+\frac{1}{2}\right)\right]h\nu$$

$$E_r=B_eJ(J+1)-\xi J^2(J+1)^2 \qquad \text{(XII-29)}$$

$$E_{v,r}=-\zeta\left(v+\frac{1}{2}\right)J(J+1)$$

$$\Psi=\psi_n(n;R)\chi_v(R)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}\Theta_J^m(\cos\theta)。$$

(XII-30)

(1) 振動-轉動躍遷——紅外光譜

先考慮電子態 n 不作躍遷而祇振動態 v 及轉動態(m, J)作躍遷的情形。

電偶矩的分量爲 M_z, $M_x \pm iM_y$,

$$\left[M^0+\left(\frac{\partial M}{\partial R}\right)_e R\right](\cos\theta,\ \sin\theta e^{\pm i\varphi})。\qquad \text{(XII-31)}$$

此式中之 R，乃 (XII-7) 中的 $R-R_e$; M^0 乃分子的恆電偶矩，在 H_2, N_2, O_2 等分子的電子基態 $\psi_0(r;R)$, $M^0=0$。在 HCl, NO, 等分子 $M^0 \neq 0$。M^0 部分的不等於零的元素爲*

$$M^0 < n, v, J, m|\cos\theta|n, v, J\pm1, m> \neq 0,$$

$$M^0 < n, v, J, m|\sin\theta e^{\pm i\varphi}|n, v, J\pm1, m\pm1> \neq 0,$$

故純轉動躍遷的選擇定則爲 ($M^0 \neq 0$)

$$\Delta m=0,\ \pm1,\qquad \Delta J=\pm1。\qquad \text{(XII-32)}$$

其振動-轉動共時躍遷的選擇定則爲 $\left(\left(\frac{\partial M}{\partial R}\right)_e \neq 0\right)$

$$\Delta v=\pm1,\ \Delta J=\pm1,\ \Delta m=0,\ \pm1。\qquad \text{(XII-33)}$$

其頻率由(29)爲

$$J\to J+1:\quad \nu=[1-2(v+1)x]\nu_0+2B_e(J+1) -\zeta(J+1)(2v+J+3)-4\xi(J+1)^3 \qquad \text{(XII-34)}$$

$$J+1\to J:\quad \nu=[1-2(v+1)x]\nu_0-2B_e(J+1) -\zeta(J+1)(2v-J+1)+4\xi(J+1)^3 \qquad \text{(XII-35)}$$

$J\to J+1$ 的光譜線稱爲 R 支 (R branch of a band); $J+1\to J$ 的稱爲 P 支。

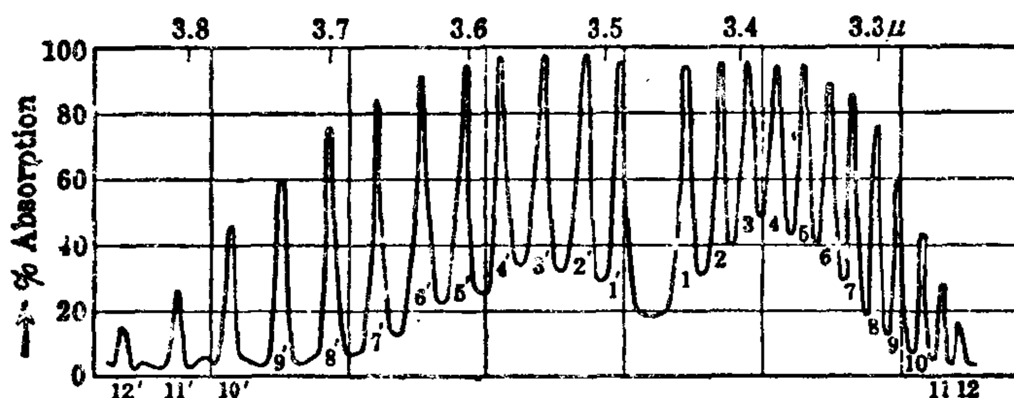
由此二式的 ζ 項，得見 R 支中，J 愈大則兩鄰近線的間距漸減; 在 P 支中則反是。R 支稱爲"收斂的"，P 支則散開的。

---

* 見第四章 (IV-90a, b, c) 各式

下圖（36）爲 HCl 的振動-轉動帶，乃1919年 E. S. Imes 在 Michigan 大學所得，係將紅外吸收帶的轉動線首次鑑別分析的一例。由圖可見上述的"收斂"情形。圖中 R 支下的數字，乃（34）式中的 J 值；P 支下的 $1', 2', \cdots$ 乃（35）式的 J 值。

我們宜注意：在 P 或 R 支中兩鄰近線的頻率差爲 $2B_e$，惟 R 的第一線 $0 \to 1$，與 P 支的第一線 $1' \to 0$，其頻率差爲 $4B_e$。實驗與（34），（35）相符，而按舊量子論的結果，則此帶中間二線之差亦係 $2B_e$*，與實驗圖（36）不符。



（2） 振動-轉動躍遷——Raman 光譜

第六章第1（3）節曾述 Raman 效應的理論。由（V-39）式，知 Raman 散射乃由誘發電偶矩，此電偶矩與極化率張量 α 成正比。此張量乃係散射系統（在目前的問題中是分子）的電荷分布結構的函數，故隨振動而改變：設 ξ, η, ζ 爲一固定於分子的座標系。則

*參閱本書第二册量子論與原子結構，甲部第10章第2，3節圖（X-9）。

$$\alpha_{\xi\eta}=(\alpha_{\xi\eta})^{\circ}+\left(\frac{\partial\alpha_{\xi\eta}}{\partial R}\right)_{e}R,\text{ 餘類推} \qquad (XII-37)$$

R乃（XII-7）式中的 $R-R_e$。

純轉動的 *Raman* 效應乃來自首項$(\alpha_{\xi\eta})^{\circ}$。其選擇定則乃由$\cos^2\theta$，$\sin\theta\cos\theta$ 而定，

$$\Delta J=\pm 2, \qquad (XII-38)$$

（37）式的第二項，乃振動-轉動 Raman 效應，其選擇定則爲

$$\Delta v=\pm 1, \qquad \Delta J=\pm 2, \qquad (XII-39)$$

其頻率亦可由（29）式得之。

上述結果，乃指一般的無對稱中心的（異極的）分子，如 CO，HCl，NO 等而言。在同極的分子如 H_2, N_2, O_2 等情形下，則因原子核的自旋，由對稱性，將有不同的效應，將於下一節另述之。

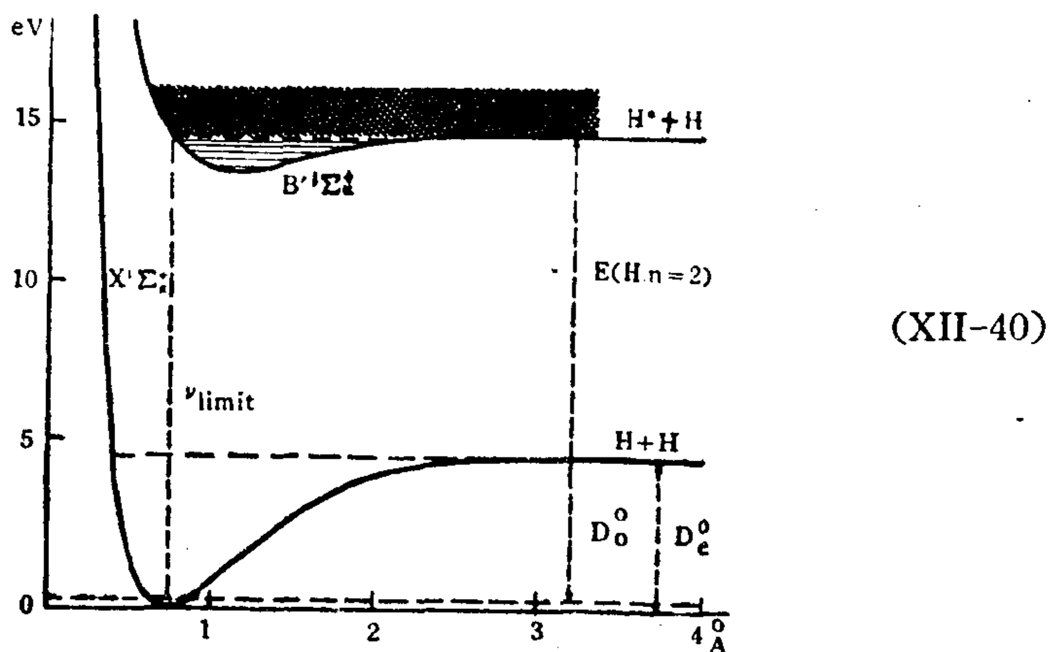
（3）電子，振動及轉動同時躍遷及光譜

第十一章圖（XI-76A）曾示H_2分子的兩個電子態——基態$^1\Sigma$及（一不穩定的）激起態$^3\Sigma$。分子在此二態的能，乃兩質子間距R的函數，如該圖。

一個分子有無限數的電子態，其能皆係R的函數。每一電子態當R增加至無限大時，便趨入一個分離的分子態，換言之，兩個H原子在極大距離的態，每一原子在一(n, l)態。基態$^1\Sigma$的分離態係兩個在基態的H原子。


$$H(1s)+H(1s)$$

$^3\Sigma$ 的分離態亦同此，見圖（XI-76A）。下圖（40）示一激起電子態 $^1\Sigma$，其分離態乃 $H(1s)+H(2s)$*。



(XII-40)

每一電子態 n，如其係一穩定的（即位能 $V(R)$ 有一最低值如上圖的兩個態的），則有其振動態，其平衡距離 R_e 及其振動頻率 ν_0，其非簡諧係數 x；每一振動態 v，可有不同的轉動態 J. 振動及轉動的能，可表以（25）式。

由一態 (n', v', J') 躍遷 (n'', v'', J'') 的頻率 ν 爲

$$h\nu = E_{n'} - E_{n''} + E_{v',J'} - E_{v'',J''} \qquad \text{(XII-41)}$$

（如 $E_{n'} > E_{n''}$，乃放射光譜帶；如 $E_{n'} < E_{n''}$，則係吸收光譜帶）。電偶輻射的選擇定則，略如下:

(i) 電子態的躍遷部分，係由（30）式的電子波函數 $\phi_n(n;R)$ 的對稱性而定的。其有關電子自旋的部分（多重性，multiplicity），與原子的情形相同；其有關軌道角動量及同極分子如 H_2，N_2，

* 在分子光譜學中，基態的符號爲 $x\ ^1\Sigma_g^+$。圖中的激起態爲 $B'\Sigma_u^+$。

O_2 等的對稱性的選擇定則，則較複雜，玆不詳述。

(iii) 振動態的躍遷，$v''-v'$ 不復為 ±1，而可為任意整數，

$$v''-v'=\pm\text{整數}, \tag{XII-42}$$

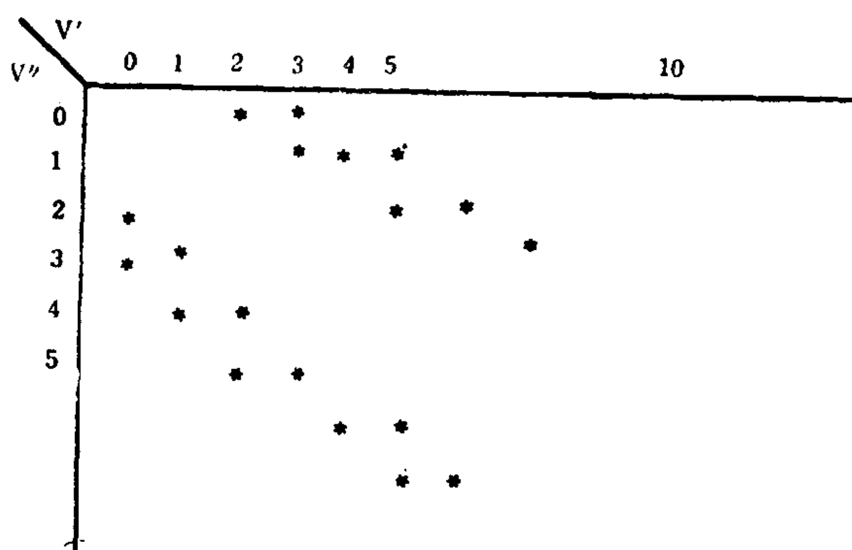
蓋 v'', v' 乃屬於兩個不同的電子態的振態也。

(iii) 轉動態的躍遷，則仍為

$$J''-J'=\pm 1。 \tag{XII-43}$$

每一個 $n''-n'$ 中的每一個 $v''-v'$ 躍遷，由於 $J''-J'=\pm 1$，乃成一個帶 (band)，其結構如圖 (36)，惟由於 (34)，(35) 式中的 ζ 項，其"收斂"度可很大，而使 R 支的 J 值甚大時其頻率反低減，使此帶的線密聚而成一極限（稱為 head）*由於轉動線的密聚，在低色分力及鑑別度的光譜儀中，此光譜呈一"帶"狀。此乃"帶光譜"（與線光譜相對）名稱所由來也。

(iv) 每一個 $n''-n'$ 躍遷中，有許多的 $v''-v'=\pm$ 整數的躍遷。(每一個 $v''-v'$ 躍遷，即上 (iii) 所述一個帶，各 $v''-v'$ 躍遷，構成一系統的帶)。這些 $v''-v''$ 躍遷，在若干分子的



(XII-44)

* 按 ζ 值的正，負號，此收斂成 "head"，可在 R 支或 P 支。

某 $n''-n'$ 中，如按其强度，可表以上圖式的分布

這樣的 v'', v' 分布的解釋，是所謂 Franck-Condon 原理。我們以圖（40）闡明此點，電子態的躍遷，爲時甚短，遠較原子核的振動週期爲短，故電子態躍遷中，原子核可視爲是靜止的，在圖（40）中，電子態躍遷，可表以一垂直線。

此重直線究在何R値處，則視振動波函數$|\chi_v'(R)|^2$的分布而定*。此振動躍遷的强度，則由

$$|\langle v'|R|v''\rangle|^2$$

定之，換言之，由電子態 n' 的振動態 v' 的 $\chi_v'(R)$，與 n'' 的 v'' 態的 $\chi_{v''}(R)$ 的互疊度定之。一個系統的帶的强度分布，如（44）式的，可由兩個電子態的位能函數 $V(R)$解釋之。

3. 原子核自旋與分子態的對稱性

兹考慮原子核的自旋，對分子的態的對稱性及其光譜的影響。

原子核自旋的磁偶矩，爲 Bohr 磁偶矩 $\mu_A=\dfrac{e\hbar}{2mc}$的數千或數萬分之一，故其作用的能甚小，除在特殊問題外，皆可忽略不計。惟在某些有對稱性的分子，原子核自旋在對稱性上有極大的影響。此亦略如在原子中，電子自旋的作用能甚小，而其影響電子態的對稱性甚大，因而影響原子態的能亦甚大（如第九章（IX-47）式）。

---

* 如係吸收光譜，則視 $|\chi_{v''}(R)|^2$ 而定。

茲取有對稱中心的分子如 H_2, N_2, O_2, F_2, CO_2 等設其兩相同的原子核的自旋爲 I（自旋角動量爲 $I\hbar$）。分子的態函數，如寫成下近似式:

$$\Psi=\phi_e\phi_v\phi_r\phi_i \tag{XII-45}$$

卽電子，振動，轉動及核自旋波函數的乘積。

ϕ_i (1;2) 可寫成

$$\phi_i(1;2)=\chi_{m_i}(1)\chi_{m_i'}(2), \tag{XII-46}$$

$$-I \leq m_i \leq I,$$

$$-I \leq m_i' \leq I \tag{XII-47}$$

故 (46) 有$(2I+1)^2$ 個函數，因核自旋的能可忽略不計，故每一電子，振動，轉動態(n, v, J, m)爲$(2I+1)^2$ 度的簡併態。由此$(2I+1)^2$個函數 $\phi_i(1;2)$，可作線性獨立函數$(2I+1)^2$ 個如下:

$2I+1$個　$\chi_{m_i}(1)\chi_{m_i}(2)$

$I(2I+1)$個　$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{m_i}(1)\chi_{m_i'}(2)+\chi_{m_i'}(1)),$

$$m_i \neq m_{i'} \tag{XII-48}$$

$I(2I+1)$個　$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{m_i}(1)\chi_{m_i'}(2)-\chi_{m_i}(2)\chi_{m_i'}(1)),$

$m_i \neq m_{i'}$

故有 $(I+1)(2I+1)$個乃對兩個核的互易是對稱的; $I(2J+1)$ 個是反對稱的。

次考慮分子轉動對兩個原子核的互易的對稱性。兩們原子核（如 H_2, N_2, O_2, CO_2 等分子）的互易，與宇稱運作P(parity

operation）等效，即

$$P\theta=\pi-\theta, \qquad P\varphi=\pi+\varphi.$$

P對轉動波函數的作用爲

$$P\Phi_m=Pe^{im\varphi}=(-1)^m\Phi_m$$

$$P\Theta=P\Theta_J^m(\cos\theta)=\Theta_J^m(\cos(\pi-\theta))=(-1)^{J-m}\Theta_m^J(\cos\theta)$$

$$P\psi_r\equiv P\Phi_m\Theta_J^m=(-1)^J\Phi_m\Theta_J^m$$

換言之，轉動波函數 ψ_r 對兩核的互易的對稱性如下:

$$\psi_r \quad 係\begin{Bmatrix}對稱的\\反對稱的\end{Bmatrix} \quad 如\,J\,係 \begin{Bmatrix}偶數\\奇數\end{Bmatrix} \tag{XII-50}$$

分子的振動，如係 H_2, O_2, N_2 等分子的基電子態，及 CO_2 的對稱振動 ν_1（見下章圖（XIII-39）），則 ψ_v 對兩核的互易是對稱的。

玆假設我們祇考慮上述的分子的基電子態及對稱的振動態。則對兩核的互易，$\psi_e\psi_v$ 部份是對稱的。故我們祇需考慮 $\psi_r\psi_i$ 部分的對稱性。由（48）及（50）式，即得

$$\psi_r\psi_i\ 係反對稱的如\begin{cases}J=偶數及\ \psi_i\ 係反對稱的，或\\J=奇數及\ \psi_i\ 係對稱的\end{cases} \tag{XII-51}$$

由於（48）式，故如 I 係 $\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2}\cdots$，則 $\psi_r\psi_i$ 必須有反對稱性，

$J=$偶數的轉動態的權重$I(2I+1)$（簡併度），　　(XII-52)

$J=$奇數的轉動態有權重 $(I+1)(2I+1)$。

如 $I=0, 1, 2, \cdots$，則 $\psi_r\psi_i$ 必須有對稱性，或

$$\begin{aligned} &J=\text{偶數的轉動態有權重}(I+1)(2I+1) \\ &J=\text{奇數的轉動態有權重}I(I+1)。\end{aligned} \qquad \text{(XII-53)}$$

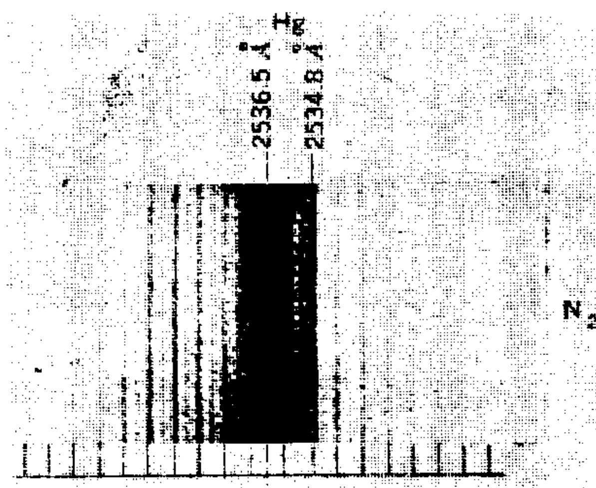
例如 C_2H_2 分子，H核爲質子，$I=\frac{1}{2}$。按（52）式，$J=$偶數的轉動態，與 $J=$奇數者，其權重之比爲 1：3。故在一振動-轉動光譜帶中各鄰接線的强度比例爲1：3。

如 O_2 分子，$I=0$，按（53）式，凡 $J=$奇數的轉動態皆不存在。故在轉動 Raman 光譜中，祇有J躍遷 $0\to2, 2\to4, 4\to6, \cdots$出現，兩線的間距爲 $8B_e=8\frac{h}{2\pi I_e}$，而非通常的 $4B_e$。

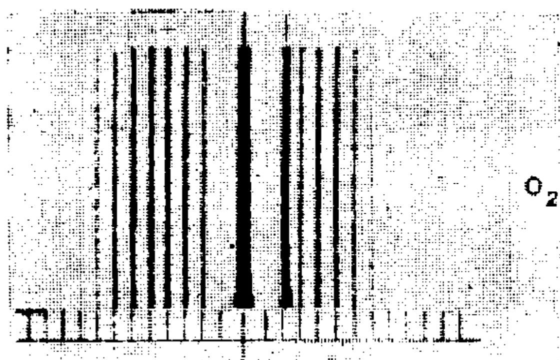
如 N_2 分子，$I=1$。故按（3），其轉動 Raman 光譜的J躍遷 $0\to2, 2\to4, \cdots$的强度，$1\to3, 3\to5, \cdots$者之比爲 2：1。兩線間的距離爲 $4B_e$。

下圖（54），（55）乃N_2，O_2分子的 Raman 光譯。(乃1930年 F. Rasetti 氏所得)，顯示上述的結論。事實上，早在中子的發現（1932年）前，是先由 N_2 分子光譜線的强度，獲得N核的自旋爲 $I=1$ 的結果，顯示N核遵守 Bose-Einstein 統計，這與當時的構想（以爲N核係由14個質子與7個電子組成，故應遵守 Fermi-Dirac 統計）相抵觸。

（54），（55）兩圖中部 2436.5Å 强線係射入汞輻射，左方爲 Stokes 線，右爲 anti-Stokes 線。（55）圖下祇標出J由$0\to2, 2\to4, \cdots$及$2\to0, 4\to2, \cdots$各線。每兩線間皆空缺一線（如 $1\to3, 3\to5, \cdots$等）。



(XII-54)



(XII-55)

4. Ortho- 與 para- 氫分子的比熱

氫的原子核爲質子，其自旋動量爲$\frac{1}{2}h$，氫分子有二態：其核自旋波函數對兩質子的互易有對稱性者，稱 Ortho-氫；有反對稱性者，稱 para-氫，按上節（48）式，對稱性的權重爲 3；反對稱性的爲 1；轉動態對兩質子的互易，有下對稱性：

$J=$偶數，有對稱性

$J=$奇數，有反對性 (XII-56)

按 Pauli 原則，故

para-氫，祇有偶數 J 的轉動態

ortho-氫，祇有奇數 J 的轉動態　　(XII-57)

由 (XII-6a) 或下文 (XIII-38, 39)，氫分子的轉動能為

$$E_J=\frac{\hbar^2}{2I}(J+1),\ I=\text{慣性矩}, \tag{XII-58}$$

$$\text{簡併度}=2J+1\equiv g_J$$

玆使分配函數(partition funtion) Z 為*

$$Z=\sum g_J\, exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) \tag{XII-59}$$

在溫度為 T 時，一個系統的平均能為

$$\bar{E}=\frac{1}{Z}\sum_J E_J g_J exp\left(-\frac{E_J}{kJ}\right) \tag{XII-60}$$

其比熱乃

$$C_v=\frac{dE}{dT} \tag{XII-61}$$

故得

$$\bar{E}(para)=\frac{1}{Z}\sum_{J\text{偶}}(2J+1)E_J\, exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right),$$

(XII-62)

$$\bar{E}(otho)=\frac{1}{Z}\sum_{J\text{奇}}(2J+)E_J exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

在極低溫度的 ortho- 與 para- 氫的平衡混合體的比熱乃

$$C_v=\frac{3}{4}C_v\,(ortho)+\frac{1}{4}C_v(para) \tag{XII-63}$$

---

* 參看本書第五册，熱力學，氣體運動論與統計力學，第十六章第5節。

按 (62), (63) 計算的結果，與實驗結果甚相符

上述理論乃1927年 D.M.Dennison 之貢獻。

第1節附錄

$$(23)\text{ 式 } N\int_0^\infty [\chi(z)]^2 dR = 1。\qquad \text{(XII-64)}$$

(16), (22) 式

$$[\chi(z)]^2 = e^{-z} z^\beta [F(-n, \beta+1; z)]^2 \qquad \text{(XII-65)}$$

此超幾何函數 $F(\alpha, \gamma; z)$滿足下關係*

$$F(\alpha, \gamma; z) = F(\alpha+1, \gamma; z) - \frac{z}{\gamma} F(\alpha+1, \gamma+1; z)。$$

(XII-66)

玆$F(-n, \beta+1; z)$中的n係一整數，連續用 (58) 式n次，可得

$$F(-n,, \beta+1; z) = \left(1 - \frac{z}{\beta+1}\right)^n$$

$$= \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} (-1)^k \left(\frac{z}{\beta+1}\right)^k$$

(XII-67)

由 (7), (16), (59), 得

$$\frac{1}{\alpha} N^2 \int_0^{e^{\alpha R0}} e^{-z} z^{\beta-1} \left(1 - \frac{z}{\beta+1}\right)^{2n} dz = 1$$

因 $e^{\alpha R0} \gg 0$，故此積分可代以

* 見 W. Magnus 與 F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen des mathematischen Physik, (1948), 第112頁。

$$\frac{1}{\alpha}N^2\int_0^\infty e^{-z}z^{\beta-1}\sum_{k=0}^{2n}(-1)^k\binom{2n}{k}\left(\frac{z}{\beta+1}\right)^k dz=1$$

或

$$\frac{1}{\alpha}N^2\sum_{k=0}^{2n}(-1)^k\binom{2n}{k}\left(\frac{1}{\beta+1}\right)^k\Gamma(\beta+k)=1$$

$$\frac{1}{\alpha}N^2\Gamma(\beta)\left\{1+\sum_{k=1}^{2n}(-1)^k\binom{2n}{k}\frac{\beta(\beta+1)\cdots(\beta+k-1)}{(\beta+1)^k}\right\}=1。\tag{XII-68}$$

習題

1. 按第 (XII-16) 式之二原分子擾動波函數, 計算

   $<v|R-R_e|v'>$

   i) $<0|R-R_e|1>$,

   ii) $<0|R-R_e|2>$

   註: 用 (XII-22) 及附錄 (XII-66)-(XII-68) 等關係。

2. 取一線性 (一維) 晶體格。設兩近鄰的原子的交互作用位能乃 (XII-7) 式之 $V(R\text{-}R)$。

   試估計該晶格之熱膨脹係數。

   註; 參看 F. Bauer 與作者一文, Physical Review **104**, 914, (1956)。

3. 詳細的導出一個二原分子的純轉動 Raman 光譜的選擇定則 $\Delta J=\pm 2$, 見 (XII-38) 式。

4. 設氮分子的平衡 R_e 值$=1.09\times 10^{-8} cm$; 振動頻率 $\nu_0=2360\ cm^{-1}$; $\dfrac{\hbar^2}{2I}=2.48\times 10^{-4}$ 電子伏。計算在室內溫度30°時, 氮分子振動態 $v=0, 1, 2$ 等的分布比例; 其轉動態 $J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ 的分布比例。

第十三章

多原分子

第十一章曾以最簡單的分子系統 H_2^+ 爲例，述分子的電子，原子振動及轉動的性。次以 H_2 分子爲例，述同極分子的電子結構——所謂共價鍵 (covalent bond)。第十二章則詳述二原子的振動及轉動，及其吸收（紅外）及散射 (Raman) 光譜，本章則將述多原分子的同上問題。

一個多原分子的電子結構，較一個二原分子的遠爲複雜。主要原因是一般的分子，無對稱性（或高度的對稱性）。化學家乃半根據經驗半根據理論，建立各種近似法，將一個分子，分從各個鍵，各個組的小單位的觀點研討之。一個多原分子的電子態躍遷所生的光譜，亦遠較二原分子的爲繁雜。我們無法於本書對這極專門性的問題，作有效的研述，故下文祇將於分子的振動及轉動的量子力學，作些叙述。

1. 多原分子的振動

一個 N- 原子的分子，有 $3N$-6 個振動自由度（如分子是直線形如 CO_2, CS_2, C_2H_2, HCN 等，則有 $3N$-5 自由度）。此 $3N$-6 個自由度，可表以 $3N-6=n$ 個簡正振動態。（簡正座標

爲$X_1, \cdots, X_n$，其動能位能爲*

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\dot{X}_i^2,\quad V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\lambda_i X_i^2 \tag{XIII-1}$$

簡正振動的頻率ν_i爲

$$\nu_i=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda_i} \tag{XIII-2}$$

玆定義無因次的簡正座標及其共軛動量

$$y_i=2\pi\sqrt{\frac{\nu_i}{h}}X_i,\qquad p_i=\frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} \tag{XIII-3}$$

此系統的 Hamiltonian 乃成

$$H_0=\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{2\pi^2}{h}p_i^2+\frac{h\nu_i}{2}y_i^2\right] \tag{XIII-4}$$

Schrödinger 方稱式可以變數分離法解之，

$$\Psi_v^{(0)}=\psi_{v_1}(y_1)\psi_{v_2}(y_2)\cdots\cdots\psi_{v_n}(y_n),$$

$$E_v^{(0)}=\sum_{i=1}^{n}E_{v_i}^{(0)} \tag{XIII-5}$$

$$\frac{d^2\psi_{v_i}}{dy_i^2}+\left[\frac{2E_{v_i}^{(0)}}{h\nu_i}-y_i^2\right]\psi_{v_i}=0,\quad i=1,\cdots,$$

此乃簡諧振盪的 Schrödinger 方程式，其本徵值爲

$$E_{v_i}^{(0)}=\left(v_i+\frac{1}{2}\right)h\nu_i \tag{XIII-6}$$

$$\psi_v(y)=Ne^{-y^2/2}H_v(y) \tag{XIII-7}$$

見第四章 (IV-18)-(IV-36) 各式

上述結果，乃係假設分子振動的位能，係簡正座標的二次方函數。如H有 y_i 的三次方或四次方等的項，如

---

* 古典力學的簡正振動理論，見本書第一册古典動力學甲部第六章。

$$H=H_0+V_1 \tag{XIII-8}$$

則 Schrödinger 方程式不再可以變數分離法解之。但 V_1 可視爲一微擾，如以 ν 表 $(\nu_1, \nu_2, \cdots v_n)$ 一振動態，則

$$E_v=\int\cdots\int\psi_v^* V_1\psi_v dy_1\cdots dy_n$$

$$+\sum_{v'}\frac{|<v|V_1|v'>|^2}{E_v^{(0)}-E_{v'}^{(0)}} \tag{XIII-9}$$

$$\psi_v=\psi_v^{(0)}+\sum_{v'}{}'\frac{<v|V_1|v'>}{E_v^{(0)}-E_{v'}^{(0)}}\psi_{v'}^{(0)} \tag{XIII-10}$$

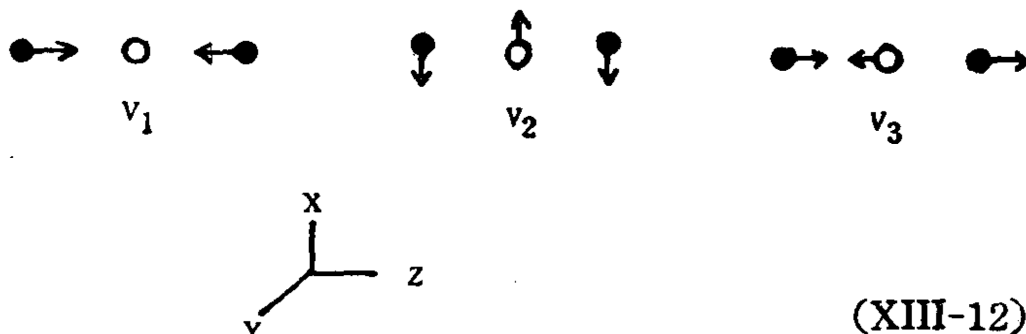
玆按上述一般性理論，研討分子的振動光譜。

(1)　電偶躍遷——紅外光譜

一個分子的電偶，自是各原子的座標的函數，故其 x 軸向分量，可就平衡態按簡正座標展開之

$$M_x=M_x(0)+\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial M_x}{\partial y_i}\right)_0 y_i+\sum_{i,j}^{n}\left(\frac{\partial^2 M_x}{\partial y_i\partial y_j}\right)_0 y_i y_j \tag{XIII-11}$$

$M_x(0)$ 乃在振動平衡態之值，故乃分子的固有電偶，非來自分子的振動的。$\left(\frac{\partial M_x}{\partial y_i}\right)_0 y_i$ 乃第 i 簡正振動所引致的電偶矩。其是否



(XIII-12)

等於零，則純視分子及該簡正振動的對稱性而定。以 CO_2 分子的簡正振動爲例。由上圖可見下述的結果。

在上圖中，以分子之對稱軸爲 z 軸，由對稱性，得見

$$\left(\frac{\partial M_x}{\partial y_1}\right)_0=0,\quad \left(\frac{\partial M_x}{\partial y_2}\right)_0\neq 0,\quad \left(\frac{\partial M_x}{\partial y_3}\right)_0=0,$$

$$\left(\frac{\partial M_y}{\partial y_1}\right)_0=0,\quad \left(\frac{\partial M_y}{\partial y_2}\right)_0\neq 0,\quad \left(\frac{\partial M_y}{\partial y_3}\right)_0=0$$

(XIII-13)

$$\left(\frac{\partial M_z}{\partial y_1}\right)_0=0,\quad \left(\frac{\partial M_z}{\partial y_2}\right)_0=0\quad \left(\frac{\partial M_z}{\partial y_3}\right)\neq 0$$

故 ν_1 之電偶躍遷機率等於零；因之，將不出現於外吸收光譜，故稱爲“不活躍”（inactive）的振動。ν_2，ν_3 則皆可出現於紅外光譜。

次考慮選擇定則。

如取（11）式的 $\sum_i\left(\frac{\partial M_x}{\partial y_i}\right)_0 y_i$ 項，則電偶矩之矩陣元素爲

$$<v_1,\cdots,v_n\left|\sum_i\left(\frac{\partial M_x}{\partial y_i}\right)_0 y_i\right|v_1',\cdots,v_n'>$$

$$=\sum_i\left(\frac{\partial M_j}{\partial y_i}\right)_0<v_1,\cdots,v_n|y_i|v_1',\cdots v_n'>$$

右方之 $<v_1,\cdots,v_n|y_i|v_1',\cdots,v_n'>=0$，除非

$$v_i'=v_i\pm 1,\quad v_j'=v_j,\quad j\neq i \qquad \text{(XIII-14)}$$

故在此近似階段，祇有各簡正振動的基本頻率 ν_i 可於紅外（吸收）光譜出現；$2\nu_i$，$3\nu_i$，或 $\nu_i+\nu_j$ 等頻率皆不出現的。

如仍取（11）式的 $\sum\left(\frac{\partial M_x}{\partial y_i}\right)_0 y_i$ 項，而取非簡諧的波函數

(10)，則選擇定則將與（41）不同。為闡明非簡諧性對選擇定則的影響，玆以 CO_2 分子為例。

如前圖（12），

ν_1 振動對分子中點有對稱性。電偶在振動時恆等於零，

ν_3 振動對分子中點有反對稱性，由振動引致與軸平行的電偶。

ν_2 振動產生一與軸垂直之電偶。此振動為二度簡併的二維(r, φ)簡諧振動，其 Schrödinger 方程式之解，本徵值本徵函數，見第四章習題一。其量子數為 v, l 其能為

$$E_v=(v+1)h\nu;\ (\text{與 } l \text{ 無關})。$$

玆考慮一微擾 V_1（即（36）式中之 V_3+V_4），

$$H=H_0+V_1$$

此微擾 V_1 務必有同 H_0 的對稱性，換言之 V_1 務為 y_3 及 r 的偶性函數，及與 φ 無關。按此，第（37）式之

$$\langle v_1, v_2, l, v_3 | V_1 | v_1', v_2', l', v_3' \rangle \neq 0$$

祇當

$$v_2'-v_2=\text{偶整數}$$

$$v_3'-v_3=\text{偶整數}$$

$$l'-l=0, \qquad \text{(XIII-15)}$$

惟　$v_1'-v_1=$任何整數。

故（10）式之微擾函數 ψ_v 與 $\psi_v^{(0)}$，對 y_3 及 r 有相同的奇偶對稱性，對 φ 為相同的函數 $e^{il\varphi}$

按這些性質，即得下結果：

$$\langle v_1, v_2 l, v_3 | M_z | v_1', v_2', l', v_3 \rangle = 0$$

除非 $v_2'-v_2=$偶數，$v_3'-v_3=$奇數，$l'=l$。

$$<v_1, v_2, l, v_3|M_x \pm iM_y|v_1', v_2', l', v_3'> = 0$$

除非 $v_2'-v_2=$奇數，$v_3'-v_3=$偶數，$l'=l\pm1$。

(XIII-16)

由此乃得選擇定則如下:

(i) 振動躍遷之電偶沿對稱軸（稱爲“平行振動”）者，

$$\Delta v_2=\text{偶數},\ \Delta l=0,\ \Delta v_3=\text{奇數} \qquad \text{(XIII-17)}$$

(ii) 振動躍遷之電偶，與對稱軸垂直（稱爲“垂直振動”）者，

$$\Delta v_2=\text{奇數},\ \Delta l=\pm1,\ \Delta v_3=\text{偶數}。 \qquad \text{(XIII-18)}$$

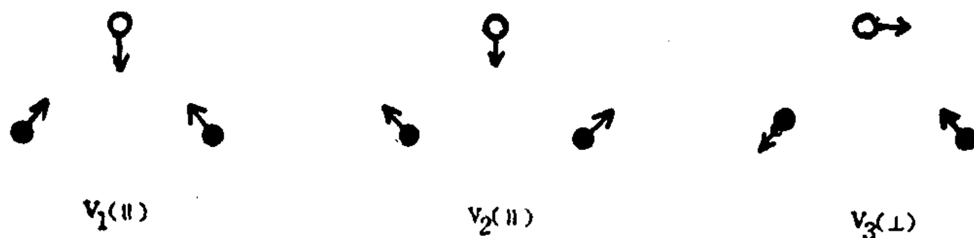
(iii) 由 (44)，(45)，即得

$$\Delta v_2+\Delta v_3=\text{奇數}。 \qquad \text{(XIII-19)}$$

電偶的方向與對稱軸的關係（平行或垂直），當我們考慮到振動態與轉動態同時躍遷時，甚爲重要。此問體將於下節詳述之

玆再以等邊三角形的 H_2O 式的分子爲例。

此 $\overset{X}{Y \diagup \diagdown Y}$ 形的系統有三簡正振動，其運動略如下圖。



(XIII-20)

ν_1，ν_2 振動所引致的電偶（變更 $\left(\frac{\partial M}{\partial y_i}\right)_0 y_i$），與對稱軸平行；$\nu_3$

的電偶變更，與對稱軸垂直。

由於此 XY_2 系統本身的對稱性，振動的位能 $V(=V_0+V_1)$ 務必爲 ν_3 的簡正座標的偶性函數。故（37）式中的

$$<v_1,,v_2,v_3|V_1|v_1',v_2',v_3'>\neq 0$$

者，乃

$$v_1'-v_1=\text{任意整數},\quad v_2'-v_2=\text{任意整數},$$

$$|v_3'-v_3|=\text{偶數} \qquad \text{(XIII-21)}$$

換言之，$\Psi_{v_1v_2v_3}$ 與 $\Psi^{(0)}_{v_1v_2v_3}$ 對 ν_3 的座標，有相同的奇偶性，玆使 z 軸與對稱軸常行，x 軸與對稱軸垂直（x 軸在 XY_2 平面內）。則使電偶垂直於對稱軸

$$<v_1v_2v_3|M_x|v_1'v_2'v_3'>\neq 0,$$

需要符下選擇定則

$$v_1'-v_1=\text{任意整數},\quad v_2'-v_2=\text{任意整數}$$

$$v_3'-v_3=\text{奇數}, \qquad \text{(XIII-22)}$$

使電偶平行於對稱軸

$$<v_1v_2v_3|M_z|v_1'v_2'v_3'>\neq 0,$$

需選擇定則如（21）。總結上結果，選擇定則如下:

(i) 振動躍遷的電偶沿對稱軸（平行振動）者，

$$\Delta v_1,\ \Delta v_2=\text{任意整數},\ \Delta v_3=\text{偶數} \qquad \text{(XIII-23)}$$

(ii) 振動躍遷的電偶與對稱軸垂直（垂直振動）者，

$$\Delta v_1,\ \Delta v_2=\text{任意整數},\quad \Delta v_3=\text{奇數}。 \qquad \text{(XIII-24)}$$

我們須注意者，乃此等選擇定則，純係分子的對稱性的結果，與位能 V_0, V_1 的數值量無關的。

(2) Raman 光譜

第五章第1(3) 節 (V-39) 式，曾得一個系統的誘導電偶矩與外電場（靜電或週期性的）的關係

$$M_x=\sum_{s=x}^{z}\alpha_{xs}E_s \qquad \text{(XIII-25)}$$

$$\langle k|M_x|n\rangle=\sum_{s=x}^{z}(\alpha_{xs})_{kn}E_s \qquad \text{(XIII-26)}$$

α_{xy} 係系統之極化率張量 (polarizability tensor)。玆將應用上述的一般性理論於分子的振動 Raman 效應。

分子的極化率張量，自係分子中各電荷的公布的函數。分子靜止（不作振動轉動）時，α 自係由分子的電子態定的，玆以 α_0 表之。分子振動時，α 自係簡正振動座標 ($X_1\cdots\cdots X_n$) 的函數，

$$\alpha_{xy}=(\alpha_{xy})_0+\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial X_i}\right)_0 X_i+\cdots\cdots \qquad \text{(XIII-27)}$$

式中的$\left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial X_k}\right)_0$的是否等於零，乃由分子及簡正振動 k 的對稱性定的。此點極重要，宜以數例闡明之。

(i) $Y—X—Y$ 直線系統（如 CO_2，CS_2）見 (XII-12) 圖。

先取 α_{xy}，α_{yz}，α_{zx}。由圖 (12)，顯見在 ν_1，ν_2，ν_3 三個振動態中，α 張量橢圓球的主軸方向不便，故即得

$$\left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial X_i}\right)_0=\left(\frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial X_i}\right)_0=\left(\frac{\partial\alpha_{zx}}{\partial X_i}\right)_0=0,\quad i=1,2,3 \qquad \text{(XIII-28)}$$

α 橢圓球顯於 ν_1 簡正振動時伸縮其三個主軸，故

$$\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial X_1}\right)_0=\left(\frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial X_1}\right)_0\neq0,\quad \left(\frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial X_1}\right)_0\neq0 \qquad \text{(XIII-29)}$$

ν_2, ν_3 振動時，在相隔半週期（振動的兩極端相位）的 α_{xx}。α_{yy}, α_{zz} 值相同，故在初階近似觀點，

$$\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial X_i}\right)_0=\left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial X_i}\right)_0=\left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial X_i}\right)=0,\ i=2,3 \quad \text{(XIII-30)}$$

玆求 Raman 光譜的選擇定則，由（29）及（30），得:

$$\nu_1:\quad \langle v_1, v_2, v_3|M|v_1', v_2', v_3'\rangle \neq 0$$

當　　$\Delta v_1=\pm 1$, $\Delta v_2=\Delta v_3=\Delta l=0$，簡諧階近似，

(XIII-31)

$\Delta v_1=$任意整數，$\Delta l=0, \Delta v_2, \Delta v_3=$偶數，非簡諧振動

$$\nu_2, \nu_3:\quad \langle v_1 v_2 v_3|M|v_1' v_2' v_3'\rangle = 0 \qquad \text{(XIII-32)}$$

由（31）及（19），可得下極重要的一般性定則：當一個分子有圓心對稱性時，凡可出現於紅外光譜的躍遷，皆不出現於 Raman 光譜，反之亦然。以 $Y-X-Y$ 形分子言，按（19）式，出現於紅外光譜之躍遷，其選擇定則爲

$$\Delta v_2+\Delta v_3=\text{奇數}, \qquad \text{(XIII-33)}$$

按（31）式，出現於 Raman 光譜之躍遷，其定則則爲

$$\Delta v_2+\Delta v_3=\text{偶數} \qquad \text{(XIII-34)}$$

故在某圓心對稱性（及其他某些高對稱性）的分子，紅外光譜與 Raman 光譜二者係互爲補充的，各振動的基本頻率 ν_i 及泛音 (overtones $n\nu_i$)，結合泛音 (combination overtones $n\nu_i+m\nu_j$) 等，需由紅外及 Raman 光譜二者合併研究得之。

反之，如紅外及 Raman 光譜顯示有二者互補（不重現）的情形，則可構成分子有某對稱性的佐證。

(ii) C_2H_4（乙烯）分子

此分子的幾何形式如下圖（36），有三個互相垂直的對稱平面，屬於對稱分類的 V_h。其12個簡正振動的形式及其對 X-Y, Y-Z, Z-X 三個平面的對稱性（對稱 s，反對稱 a），皆見下圖及下表（35）。

表的右二行，乃選擇定則。其有一橫線者，乃"不出現"之意。其 M_x 乃電偶矩與 x 軸平行，餘類此。A_{1s}，A_{2s}，……乃對稱性的符號。$\delta_{\pi s}(\nu_{\sigma a})$ 乃簡正振動的命名符號。ν 代表兩原子的共價鍵的伸縮運動；δ 代表兩個共價鍵夾角的張閉；π，σ 代表電偶矩M之與 z- 軸平行或垂直；σ' 代表M與 X-Z 面垂直。選擇定則 Raman 行下之 p 乃"偏極的"，d 乃"非偏極的"之意。

簡正振動	對稱群	X-Y	Y-Z	Z-X	選擇定則 紅外	選擇定則 Raman
$\nu_{\pi s}$, $\delta_{\pi s}$, $\nu_{\pi s}$	A_{1s}	s	s	s	——	p
$\nu_{\pi a}$, $\delta_{\pi a}$	A_{2a}	a	s	s	M_z	——
$\nu_{\sigma s}$, $\delta_{\sigma s}$	B_{2s}	a	a	s	——	d
$\nu_{\sigma a}$, $\delta_{\sigma a}$	B_{1a}	s	a	s	M_x	——
$\delta_{\sigma' s}$	B_{1s}	a	s	a	——	d
$\delta_{\sigma' a}$	B_{2a}	s	s	a	M_y	——
扭擺	A_{1a}	a	a	a	——	——

(XIII–35)

（圖36）。乙烯式分子 X_2Y_4 的簡正振動。＋表示進入紙平面。－表示出紙平面的運動。

$\nu_{\pi s}$			$\nu_{\sigma s}$
$\nu_{\pi a}$			$\nu_{\sigma a}$
$\delta_{\pi s}$			$\delta_{\sigma s}$
$\delta_{\pi a}$			$\delta_{\sigma a}$
$\nu_{2\pi s}$			$\delta_{\sigma s}$
δ			$\delta_{\sigma a}$

(XIII-36)

2. 多原分子的轉動

(1) 直線形分子

設一直線形剛體分子（即無振動的）對質量中心之慣性矩為

I。其繞此中心的轉動 Schrödinger 方程式爲*

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2I}{\hbar^2}E\psi=0 \tag{XIII-37}$$

使 $\psi(\theta,\varphi)=\Theta(x)\Phi(\varphi),\quad x=\cos\theta$

則得

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi,\quad \Phi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},\quad m=\pm\text{整數}$$

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx}\right]+\left[\frac{2IE}{\hbar^2}-\frac{m^2}{1-x^2}\right]\Theta=0$$

$$E=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1),\quad J=0,1,2,\cdots\cdots \tag{XIII-38}$$

$$\Theta=\sqrt{\frac{2J+1}{2}\frac{(J-|m|)!}{(J+|m|)!}}P_J{}^m(\cos\theta) \tag{XIII-39}$$

$$-J\leq m\leq J$$

故 J 態之簡併度爲 $2J+1$。$J(J+1)\hbar^2$ 乃角動量平方的本徵値。$m\hbar$ 乃角動量沿 z 軸的分量。

如分子有一極電偶矩 M_0（如不對稱的分子，HCl，HCN 等)。則

$$M_z=M_0\cos\theta$$

$$M_x\pm iM_y=M_0\sin\theta e^{\pm i\varphi} \tag{XIII-40}$$

在轉動態的躍遷中，其不等於零的矩陣元素爲

$$<Jm|M_z|J+1,m>=M_0\left[\frac{(J-m+1)(J+m+1)}{(2J+1)(2J+3)}\right]^{1/2} \tag{XIII-41}$$

---

* (37)——(39) 等式，皆見第四章第 4 節 (IV-79) 下各式。

$$<J,m|M_x+iM_y|J+1,m-1>$$

$$=<J+1,m-1|M_x-iM_y|J,m>$$

$$=-\left[\frac{(J-m+1)(J-m+2)}{(2J+1)(2J+3)}\right]^{1/2}M_0 \qquad \text{(XIII-42)}$$

$$<J+1,m+1|M_x+iM_y|J,m>$$

$$=<J,m|M_x-iM_y|J+1,m+1>$$

$$=\left[\frac{(J+m+1)(J+m+2)}{(2J+1)(2J+3)}\right]^{1/2}M_0 \qquad \text{(XIII-43)}$$

見第四章（IV-98a, b, c)。故 J，m 的選擇定則爲

$$\Delta m=0,\ \pm 1,\quad \Delta J=\pm 1 \qquad \text{(XIII-44)}$$

故轉動躍遷的頻率爲

$$\nu=\frac{h}{2\pi I}(J+1)\equiv 2B(J+1),\quad J=0,1,2,\cdots\cdots \qquad \text{(XIII-45)}$$

故其轉動光譜乃由等頻率距離的光譜線構成。兩線間的間距爲 $2B=\frac{h}{2\pi I}$。由此乃可定分子的慣性矩 I。

次乃計算轉動躍遷 $J\rightarrow J+1$ 的强度。

由第四章（IV-27）式，此强度爲（用（IV-26, 29）及（IV-56）式）

$$I_J^{J+1}=\left(N_J B_J^{J+1}-N_{J+1}B_L^{J+1}\right)h\nu=N_J B_J^{J+1}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)h\nu \qquad \text{(XIII-46)}$$

$$N_J=Ng_Je^{-E_J/kT}\left[\sum_J g_Je^{-E_J/kT}\right]^{-1},$$

$$B_{J}^{J+1}=\frac{2\pi}{3\hbar^2}|<J|M|J+2>|^2$$

由

$$|<J|M|J+1>|^2=|<J|M_x|J+1>|^2+|<J|M_y|J+1>|^2 \\ +|<J|M_z|J+1>|^2,$$

由 (41), (42), (43), 卽得

$$|<Jm|M|J+1,m'>|^2=\frac{J+1}{2J+3}M_0^2 \qquad \text{(XIII-47)}$$

故强度 I (46) 式

$$I_{J}^{J+1}=\frac{N}{\sum}g_J\frac{(J+1)^2}{2J+3}M_0^2\frac{2\pi}{3I}exp\left(-\frac{hB}{kT}J(J+1)\right)\left(1-e^{-h\nu/kT}\right) \qquad \text{(XIII-48)}$$

$$g_J=2J+1, \quad \sum\equiv\sum_J g_J exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

故 J 值小時, $(J+1)^2$ 因子値小; J 值大時, Boltzmann 因子値小。故强度於某 J 值處有一最高值。慣性矩 I 愈大, 則此最高强度之 J 值愈大。此 (72) 式於下節之振動-轉動光譜“帶” (band) 的强度分布, 甚爲重要。

(2) 對稱陀螺 (symmetrical top)

設慣性主矩 $A=B\neq C$ 取 Euler 角 θ,ϕ,φ 爲座標。在古典力學中, 自由轉動的對稱陀螺的動能爲*

---

* 參看本書第一册古典動力學甲部第七章 (VII-45) 式。(49) 式的首項 (見 (IV-86), (IV-87b) 等式) 可寫爲

$$\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\frac{\partial}{\partial\theta}。$$

$$T=\frac{1}{2}A(\dot{\theta}^2+\sin^2\theta\,\dot{\psi}^2)+\frac{1}{2}C(\dot{\varphi}+\cos\theta^2\dot{\psi})^2$$

由

$$p_\theta=A\dot{\theta},\quad p_\varphi=C(\dot{\varphi}+\cos\theta\,\dot{\psi})$$

$$p_\psi=A\sin^2\theta\dot{\psi}+\cos\theta p_\varphi$$

故

$$H=\frac{1}{2A}\left[p_\theta^2+\left(\frac{A}{C}+\cot^2\theta\right)p_\varphi^2+\frac{1}{\sin^2\theta}p_\psi^2-2\frac{\cot\theta}{\sin\theta}p_\psi p_\varphi\right] \tag{XIII-49}$$

Schrödinger 方程式爲

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\left(\frac{A}{C}+\cot^2\theta\right)\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\psi^2}-2\frac{\cot\theta}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\psi\partial\varphi}+\frac{2A}{\hbar^2}E\right]\Psi(\theta,\psi,\varphi)=0 \tag{XIII-50}$$

在古典力學，ψ，φ 角係循環座標，故 p_ψ，p_φ 係常數。在量子力學，此情形相當於下變數分離法的可能性**

$$\Psi(\theta,\psi,\varphi)=\Theta(\theta)e^{iM\psi}e^{iK\varphi}, \tag{XIII-51}$$

$$M,K=\pm\text{整數} \tag{XIII-52}$$

以 (50) 代入 (49)，即得

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2}+\cot\theta\frac{d\Theta}{d\theta}-\left(\frac{M-K\cos\theta}{\sin\theta}\right)^2\Theta+\sigma\Theta=0, \tag{XIII-53}$$

$$\sigma=\frac{2A}{\hbar^2}E-\frac{A}{C}K^2 \tag{XIII-54}$$

** 本節的理論，係 D.M. Dennison (1926)；F. Reiche 與 H. Radermaker (1926,7)；R. de I. Kronig 與 I.I. Rabi (1927)；C. Manneback (1927) 等人的貢獻。見 D.M. Dennison, Reviews of Modern Phys. 3, 280 (1931) 文，及作者之 Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules 書。

使

$$s=|K+M|,\quad d=|K-M|, \tag{XIII-55}$$

$$z=\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right),\quad \Theta=\cos^s\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin^d\left(\frac{\theta}{2}\right)F(z)$$

則 (53) 式成

$$(1-z)\frac{d^2F}{dz^2}+[\gamma-(\alpha+\beta+1)z]\frac{dF}{dz}-\alpha\beta F=0, \tag{XIII-56}$$

$$\gamma=1+d, \tag{XIII-57}$$

$$\alpha+\beta=1+d+s,$$

$$\alpha\beta=\frac{d+s}{2}\left(\frac{d+s}{2}+1\right)-\sigma-K^2 \tag{XIII-58}$$

(56) 之解, 係超幾何函數

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z)=1+\frac{\alpha\cdot\beta}{1\cdot\gamma}z+\frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!\gamma(\gamma+1)}z^2+\cdots$$

此級數將成一多項式, 如 α 或 β 等於一負整數, $-p$。兹使

$$J=p+\frac{1}{2}(d+s),\ \text{一整數} \tag{XIII-59}$$

由 (54) 及 (58), 卽得 (53) (或 (50)) 的本徵値

$$E=\frac{\hbar^2}{2A}\left[J(J+1)+\left(\frac{A}{C}-1\right)K^2\right] \tag{XIII-60}$$

由 (55) 及 (59), 得見

$$|K|\leq J,\quad |M|\leq J \tag{XIII-61}$$

由 (50), (51), 可得 K, M, J 量子數的意義:

$$K\hbar,\quad M\hbar,\quad J(J+1)\hbar^2$$

乃繞對稱軸的角動量, 繞 z- 軸的角動量及總角動量的平方, 故

更得下關係

$$-J \leq K \leq J$$
$$-J \leq M \leq J。 \qquad \text{(XIII-62)}$$

由 (62) 式，可知 (J, K) 態的簡併度：

$$E_{J,K} \text{ 爲}\begin{cases}(2J+1)\text{度簡併，如}K=0,\\ 2(2J+1)\text{度簡併，如 }K\neq 0。\end{cases} \qquad \text{(XIII-63)}$$

如陀螺的慣性橢圓球係一圓球，$A=B=C$，則 (60) 式之能簡化爲

$$E=\frac{\hbar^2}{2A}J(J+1) \qquad \text{(XIII-64)}$$

與K及M皆無關。故J態的簡併度爲 $(2J+1)^2$。分子如 CH_4，CCl_4 屬此。

設此對稱陀螺的分子，有一恆電偶 M_0 沿對稱軸。(NH_3，CH_3Cl 等分子)。則對一固定的座標系，其電偶分量爲

$$M_z=M_0\cos\theta$$
$$M_x \pm iM_y=M_0\sin\theta e^{\mp i\phi} \qquad \text{(XIII-65)}$$

θ，ϕ仍係 Euler 角之二。由 (51) 式，即得下結果

$$<JKM|M_z|J'K'M'>=0 \text{ 除非 } K'-K=M'-M=0$$
$$\text{(XIII-66)}$$

$$<JKM|M_x\pm iM_y|J'K'M'>=0 \text{ 除非 } K'-K=0, M'-M=\pm 1。$$
$$\text{(XIII-67)}$$

$$<JKM\left|\begin{matrix}\cos\theta\\ \sin\theta\end{matrix}\right|J'KM>=0 \text{ 除非 } J'-J=0, \pm 1。$$
$$\text{(XIII-68)}$$

故轉動躍遷的選擇則為

$$\Delta J=0,\ \pm 1,\quad \Delta M=0,\ \pm 1,\quad \Delta K=0。\qquad (XIII-69)$$

由（60）式及（69），如 $M_0 \neq 0$，一對稱陀螺分子的轉動光譜為一系等矩的線，其頻率為

$$\nu=\frac{h}{2\pi A}(J+1),\quad J=0, 1, 2, \cdots \qquad (XIII-70)$$

故與一直線形分子的（其慣性矩 $I=A$ 的）相同。

轉動躍遷的强度的計算，與上節直線分子的相同。(XII-47) 式現乃代以

$$|<J+1, K|M|J, K>|^2=\frac{(J+1)^2-K^2}{(J+1)(2J+3)}M_0{}^2 \qquad (XIII-71)$$

（48）式則代以

$$I_J^{J+1}=\frac{Ng_J(J+1)^2}{(2J+3)\sum}M_0{}^2\frac{2\pi}{3A}(1-e^{-h\nu/kT})\sum_{k=-J}^{J}\left[1-\frac{K^2}{(J+1)^2}\right]e^{-E/kT} \qquad (XIII-72)$$

式中之 E，見（60）式，$\sum\equiv\sum_{J,K}g_{JK}e^{-\frac{E}{kT}}$，$g_J$ 則見（63）。此式示於 J 值小時及大時，I 值皆小；於某 J 附近處，I 有最高值。又如 $C=0$，則 $K=0$，此式卽簡化為直線分子的（47）式。

（3）非對稱陀螺——一般的分子（$I_A<I_B<I_C$）

使繞分子的三主軸的角動量以 M_A，M_B，M_C 表之。其總角動量為

$$M^2=M_A{}^2+M_B{}^2+M_C{}^2 \qquad (XIII-73)$$

取一表象，使 M^2 與 M_C 同時爲對角矩陣，其本徵値爲

$$<J, K|M^2|J, K> = J(J+1)\hbar^2$$

$$<J, K|M_C|J, K> = K\hbar \qquad \text{(XIII-74)}$$

惟 Hamiltonian

$$H = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_A}M_A{}^2 + \frac{1}{I_B}M_B{}^2 + \frac{1}{I_C}M_C{}^2\right) \qquad \text{(XIII-75)}$$

與 M^2 及 M_C 不對易，故在（74）表象中，H乃一非對角矩陣，其對角元素爲

$$<JK|H|JK> = \frac{h}{4}(A+B)[J(J+1)-K^2]+hCK^2$$

$$\text{(XIII-76)}$$

此外，其不等於零的元素爲

$$<JK|H|J, K+2> = \frac{1}{8}h(A-B)[(J-K)(J-K-1)$$

$$\times(J+K+1)(J+K+2)]^{1/2}, \qquad \text{(XIII-77)}$$

$$A \equiv \frac{\hbar}{2\pi I_A}, \quad B \equiv \frac{\hbar}{2\pi I_B}, \quad C \equiv \frac{\hbar}{2\pi Ic} \qquad \text{(XIII-78)}$$

H之本徵値乃下行列式的根

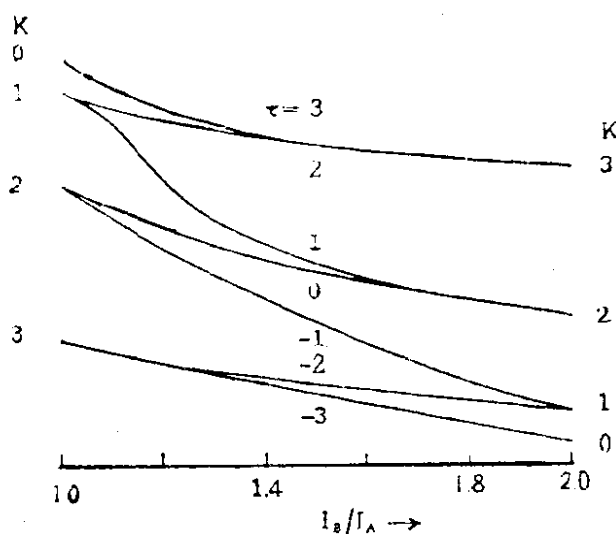
$$\| <JK|H|J, K'> - E\delta(JK, JK') \| = 0 \quad \text{(XIII-79)}$$

對任一J値，此式乃

$$\begin{array}{c|cccccc|l}
 & J & J-1 & & & -J+1 & -J & \\
\hline
J & *-E & 0 & * & \cdots\cdots 0 & & 0 & \\
J-1 & 0 & *-E & 0 & \cdots\cdots 0 & & 0 & \\
J-2 & * & 0 & *-E & \cdots\cdots 0 & & 0 & =0 \quad \text{(XIII-80)} \\
\cdots\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \\
-J+1 & 0 & & & & *-E & 0 & \\
-J & 0 & & & 0 & & *-E &
\end{array}$$

J態有 $2J+1$ 根。E_{JK} 係 I_A, I_B, I_C 的函數。以此與對稱陀螺的 E_{JK} (60) 式比較，得見對稱陀螺 $K \neq 0$ 態的簡併情形，於非對稱陀螺已不復存在。爲方便計，玆以參數 τ 表此 $2J+1$ 個 E_{JK} 根，$E_{J\tau}$ 由 $\tau=J, J-1, \cdots, -J+1, -J$ 遞減。

下圖示 (79) 式的根 $E_{J,\tau}$ $(J=3)$，在下兩個極限情形(i) $I_A=I_B$，(ii) $I_B=I_C$ 間的改變，換言之，$E_{J,\tau}$ 視爲 $\xi=\frac{I_B}{I_A}$ 參數的函數。



(XIII-81)

非對稱陀螺的慣性矩爲 $I_A<I_B<I_C$。按 (60) 式對稱陀螺的能公式，$I_B=I_A<I_C$ 的極限的能應如圖左方情形，即K值小時E值高。在 $I_A=\frac{1}{2}I_B=\frac{1}{2}I_C$，則 (60) 成

$$E=\frac{h^2}{2A}\left[J(J+1)+\left(\frac{1}{2}-1\right)K^2\right]$$

故如上圖右方情形。在 $1<\frac{I_B}{I_A}<2$ 之間，E 之值由 (80) 式計算之結果，乃如上圖。

由圖可見在兩個對稱陀螺極限間的非對稱陀螺，可視

$$H(75式)-H(49式) \text{ 爲一微擾。} \tag{XIII-82}$$

上圖 $J, \tau, M,$ 態的波函數可表以對稱陀螺波函數的線性組合

$$\Psi_{J\tau M}=\sum_{K} C_{J\tau M}^{K} \Psi_{JKM} \tag{XIII-83}$$

其係數 $C_{J\tau M}^{K}$ 乃由 (80) 式之解定之。故 $\Psi_{J\tau M}$ 的對稱性（對轉動座標在某些運作下的對稱性），可由對稱陀螺的 Ψ_{JKM} 的對稱性得之。

玆取一座標系，固定於非對稱陀螺，使其 ξ, η, ζ 軸指向 I_A, I_B, I_C 的主軸。考慮下二運作：

(a) 繞 ζ 軸轉 π 度

(b) 繞 ξ 軸轉 π 度

由詳細的分析，可證明下述結果：如以＋，－表波函數不變號及變號，則上圖各 τ 態在 (a), (b) 運作下的對稱性如下：

	(a)	(b)
$\tau=J$	+	
$\tau=J-1$	−	
$\tau=J-2$	−	
$\tau=J-3$	+	…
$\sigma-J-4$	+	…
…………	…	…
$\tau=-J+3$	…	+
$\tau=-J+2$	…	−
$\tau=-J+1$	…	−
$\tau=-J$		+

(XIII-84)

轉動躍遷的選擇定則，乃由下電偶矩的矩陣元素定之，如

$$M_x=\sum_{\xi=\xi}^{\xi}\left\langle J\tau M\,|\,M_\xi\cos\xi x\,|\,J'\tau'M'\right\rangle \qquad \text{(XIII-85)}$$

式中的積分，乃 $0\leq\theta\leq\pi$，$0\leq\phi\leq2\pi$，$0\leq\varphi\leq2\pi$。由 Euler 角 θ，ϕ，φ 與 ξ,η,ζ 座標及（固定於空間的）x,y,z 座標的關係，$\cos\xi x$，$\cos\eta y$，$\cos\zeta x\cdots$ 等對上 (a)，(b) 兩運作的對稱性如下表

			(a)	(b)	
$\cos\xi x$,	$\cos\xi y$,	$\cos\xi z$	$-$	$+$	
$\cos\eta x$,	$\cos\eta y$	$\cos\eta z$	$-$	$-$	(XIII-86)
$\cos\zeta x$,	$\cos\zeta y$,	$\cos\zeta z$	$+$	$-$	

如使 (85) 式積分不等於零，則

$\Psi^*_{J\tau M}\cos\xi x\ \Psi_{J'\tau'M'}$ 務對 (a) 及 (b) 皆不變號，

(XIII-87)

由 (87) 及 (86)，卽得下選擇定則：

(i) 如分子沿 I_A 主軸的電偶矩$\neq0$，則轉動躍遷爲

$$(a,b)\longleftrightarrow(a,b)$$

$$(+,-)\longleftrightarrow(-,-),\ 或(+,+)\longleftrightarrow(-,+)。$$

(XIII-188)

(ii) 如分子沿 I_B 主軸的電偶矩$\neq0$，則

$$(+,+)\longleftrightarrow(-,-),\ 或(+,-)\longleftrightarrow(-,+),$$

(XIII-89)

(iii) 如分子沿 I_C 主軸的電偶$\neq0$，則

$(+,+)\longleftrightarrow(+,-)$，或$(-,-)\longleftrightarrow(-,+)$。

(XIII-90)

(iv) 凡紅外轉動躍遷，

$$\Delta J=0,\ \pm 1。\qquad \text{(XIII-91)}$$

一個非對稱陀螺分子的轉動光譜，遠較一對稱陀螺的為複雜，舉例言之，按 (80) 式，J態有 $(2J+1)$ $E_{J\tau K}$ 值，故由 $J\rightarrow J+1$ 態躍遷，可有$(2J+1)(2J+3)$個線，而按 (70) 式，對稱陀螺則祇有一個頻率 ν。惟上述的選擇定則，大大的減少了可能的躍遷數。例如電偶矩係在 I_B 軸，按 (84) 及 (89)，由 $J=3$，τ 到 $J=4$，τ' 的躍遷數祇有16，而非$7\times9=63$。然當 J 值大時，(84) 及 (89) 所許可的躍遷數仍極大，故 H_2O 分子的轉動光譜極其複雜。由紅外 20μ 波長至 200μ，轉動"線"以百計*。

3．分子的振動—轉動光譜

第十一章第1節曾以 H_2^+ 為實例，顯示出一個分子的 Hamiltonian，祇在初階近似時可視為電子運動，振動及轉動之和，此外有各種運動間的交互作用。本章第1節曾以二原分子為例，計算振動及轉動的能態。由 (XII-25) 式得見振動與轉動的交互作用。

多元分子的問題較複雜，惟如取適當的座標，則可證明下述

---

* 紅外光譜分析，見 Randall, Dennison, Ginsberg 與 Weber, Phys. Rev. 52, 162 (1937) 一文。

的分離式有一甚好的近似式*

$$E = E_v + E_r \tag{XIII-92}$$

$$\Psi = \Psi_v \Psi_r \tag{XIII-93}$$

v 代表所有的振動量子數， r 所有的轉動量子數。此處的 E_v, Ψ_v 見 (5), (6), (7) 各式； E_r, Ψ_r 見 (38), (39); (60), (51), (59); (80), (83) 各式。玆需選擇定則以定振動與轉動態同時躍遷的光譜結構。

取一固於分子的座標系，其 ξ, η, ζ 軸在 I_A, I_B, I_C 慣性矩主軸上，設分子的恆電偶矩沿 ξ, η, ζ 軸的分量為 M_ξ^0, M_η^0, M_ζ^0, X_i 為簡正振動 i 的座標，則在 ξ 向的電偶矩為

$$M_\xi = M_\xi^0 + \sum_i \left(\frac{\partial M_\xi}{\partial X_i}\right)_0 X_i + \cdots \tag{XIII-94}$$

沿固定於空間之 x, y, z 座標軸之電偶矩乃為

$$M_x = \sum_\xi M_\xi^0 \cos \xi x + \sum_\xi \sum_i \left(\frac{\partial M_\xi}{\partial X_i}\right)_0 X_i \cos \xi x + \cdots \tag{XIII95}$$

$\sum_\xi$ 乃對 ξ, η, ζ 之和。此 M_x 之矩陣元素乃

$$<v, r|M_x|v', r'> = \sum_\xi M_\xi^0 <r|\alpha_{\xi x}|r'> \delta(v, v')$$

$$+ \sum_\xi \sum_i \left(\frac{\partial M_\xi}{\partial X_i}\right)_0 <v|X_i|v'><r|\alpha_{\xi x}|r'>, \tag{XIII-96}$$

$$<r|\alpha_{\xi x}|r'> = \int \psi_r^* \cos \xi x \ \psi_{r'} d\tau_r \tag{XIII-97}$$

$$<v|X_i|v'> = \int \psi_v^* X_i \psi_{v'} dx_1 \cdots dx_n \tag{XIII-98}$$

---

* 見 C. Eckart, Phys. Rev. 46, 383 (1934); 47, 552 (1935); J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 47, 487 (1935)。

如 $v=v'$（即無振動態躍遷），則（96）式第二項等於零，第一項即上節（85）—（91）已獲得之轉動躍遷選擇定則。故振動-轉動態躍遷的選擇定則，乃由（96）第二項得之。

(1) 直線形分子

(A) “平行”帶光譜 (parallel band)

此是當簡正振動 j 時，電偶矩的變遷乃沿分子的對稱軸，$\left(\text{即}\frac{\partial M_\zeta}{\partial X_j}\neq 0\right)$。故我們需 $\langle r|\alpha_{\zeta x}|r'\rangle$ $\langle r|\alpha_{\zeta y}|r'\rangle$ $\langle r|\alpha_{\zeta z}|r'\rangle$ 惟這些元素的選擇定則正是（44）式，

$$\Delta J=\pm 1,\quad \Delta m=0,\ \pm 1 \tag{XIII-99}$$

“正”或R支，乃J由J至 $J+1$，

$$\nu=\nu_j+\frac{h}{2\pi I}(J+1) \tag{XIII-100}$$

“負”或P支，乃由$J+1$至J的

$$\nu=\nu_j-\frac{h}{2\pi I}(J+1) \tag{XIII-101}$$

(B) “垂直”帶光譜

此乃當振動j時，電偶矩的變遷乃與分子的對稱軸垂直（即$\left(\frac{\partial M_\xi}{\partial X_j}\right)_0\neq 0$）。在此情形下，選擇定則可證明為

$$\Delta J=0,\ \pm 1,\qquad \Delta m=0,\ \pm 1 \tag{XIII-102}$$

“正”或R支，乃 $J\longrightarrow J+1$

$$\nu=\nu_j+\frac{h}{2\pi I}(J+1) \tag{XIII-103}$$

“零”或Q支，乃 $J\longrightarrow J$，

$$\nu=\nu_j,\qquad\text{(XIII-104)}$$

“負”或P支，乃 $J+1\longrightarrow J$,

$$\nu=\nu_j-\frac{h}{2\pi I}(J+1)\qquad\text{(XIII-105)}$$

各躍遷的强度，其R支者，則即係（48）式；其P支，則可於（48）式中之J，$J+1$ 作適當的改變得之。

“零”或 Q 支，有許多 $J\longrightarrow J$ 的線重疊成一極强的線，係“垂直”帶的特徵。（如在（92）式中考慮及振動與轉動的交互作用的修正，則各 $J\longrightarrow J$ 躍遷的頻率有微差，作不準確的重疊。見下文 。）

（2） 對稱陀螺分子

（A）“平行”帶

如簡正振動（或泛音，或組合振動）所引致之電偶矩變易乃沿對稱軸方向，則其選擇定則即係（69）式

$$\Delta J=0,\ \pm1,\quad \Delta K=0,\quad \Delta M=0,\ \pm1\qquad\text{(XIII-106)}$$

“正”或R支，乃 $J\longrightarrow J+1$

$$\nu=\nu_j+\frac{h}{2\pi I_A}(J+1),\qquad\text{(XIII-107)}$$

“零”或Q支，乃 $J\longrightarrow J$,

$$\nu=\nu_j\qquad\text{(XIII-108)}$$

“負”或P支，乃 $J+1\longrightarrow J$

$$\nu=\nu_j-\frac{h}{2\pi I_A}(J+1)\qquad\text{(XIII-109)}$$

各躍遷的强度如下

R支:

$$I(J \to J+1) = A\sum_{K=-J}^{J}[(J+1)^2 - K^2]e^{-E/kT} \qquad \text{(XIII-110)}$$

Q支

$$I(J \to J) = A\sum_{J=0}^{\infty}\sum_{K=-J}^{J} K^2 \left(\frac{2J+1}{J}\right) e^{-E/kT} \qquad \text{(XIII-111)}$$

P支

$$I(J+1 \to J) = exp\left\{-2(J+1)\frac{h^2}{2\pi I_A kT}\right\} I(I \to J+1)$$

(XIII-112)

$$A = \frac{8\pi^3 N\nu}{3h\sum}\frac{(2J+1)}{(2J+3)}\left|<v|X_j|v'>\left(\frac{\partial M_\zeta}{\partial X_j}\right)_0\right|^2 (1-e^{-h\nu/kT})^*$$

(XIII-113)

由 (107)—(109) 各式與 (100)—(101) 比較，得見一對稱陀螺的平行帶的結構，與一直線分子的平行帶相似，祇在帶中心 ν_j 多一Q支。見下圖。

(B) “垂直”帶

如由振動引致的電偶矩變易方向係與對稱軸垂直的，則

$$M_x + iM_y = \left(\frac{\partial M_\xi}{\partial X_t}\right)_0 (\cos\varphi + i\cos\theta\sin\varphi)e^{i\phi}$$

---

* 此數式中之E，見 (60) 式；Σ見 (72) 式。(113) 式中之ν，嚴格言之，應在 (110)，(111)，(112) 式各爲 (107)，(108)，(109) 之值。惟振動頻率 ν_j 通常遠大於$\frac{h}{2\pi I_A}(J+1)$，故如祇欲獲一個帶 (band) 的强度分布略況，則可代ν以ν_j。

(XIII-115)

同 (65)—(69) 的計算，可得選擇定則（由於 φ 角的出現）

$$\Delta J=0,\ \pm 1,\ \Delta K=\pm 1,\ \Delta M=0,\ \pm 1 \qquad \text{(XIII-116)}$$

"正"或R支，$J\to J+1$，$K+1\to K$，（J由$K+1$起），

$$\nu=\nu_j+\frac{\hbar}{2\pi I_A}\left[\left((J+1)-\beta\left(K+\frac{1}{2}\right)\right]\right. \qquad \text{(XIII-117)}$$

"零"或Q支，$J\to J$，$K+1\to K$，（J由$K+1$起），

$$\mu=\nu_j-\frac{\hbar}{2\pi I_A}\beta\left(K+\frac{1}{2}\right) \qquad \text{(XIII-118)}$$

"負"或P支，$J+1\to J$，$K+1\to K$（J由K起），

$$\nu=\nu_j-\frac{\hbar}{2\pi I_A}\left[(J+1)+\beta\left(K+\frac{1}{2}\right)\right] \qquad \text{(XIII-119)}$$

$$\beta=\frac{I_A}{I_C}-1 \qquad \text{(XIII-120)}$$

因對每一 ΔJ 躍遷，可有許多 $K+1\to K$ 的躍遷，故這帶光譜的結構甚複雜。因$|K|\leq J$，故在R，Q支，對每一$K+1$值，J務必由$K+1$起，如上；在P支，J務由K起。

玆取$K\to K+1$ 的躍遷。則 (117)，(118)，(119) 等式成:

"正"或R支，$J\to J+1$，

$$\nu=\nu_j+\frac{\hbar}{2\pi I_A}\left[\left((J+1)+\beta\left(K+\frac{1}{2}\right)\right]\right., \qquad \text{(XIII-121)}$$

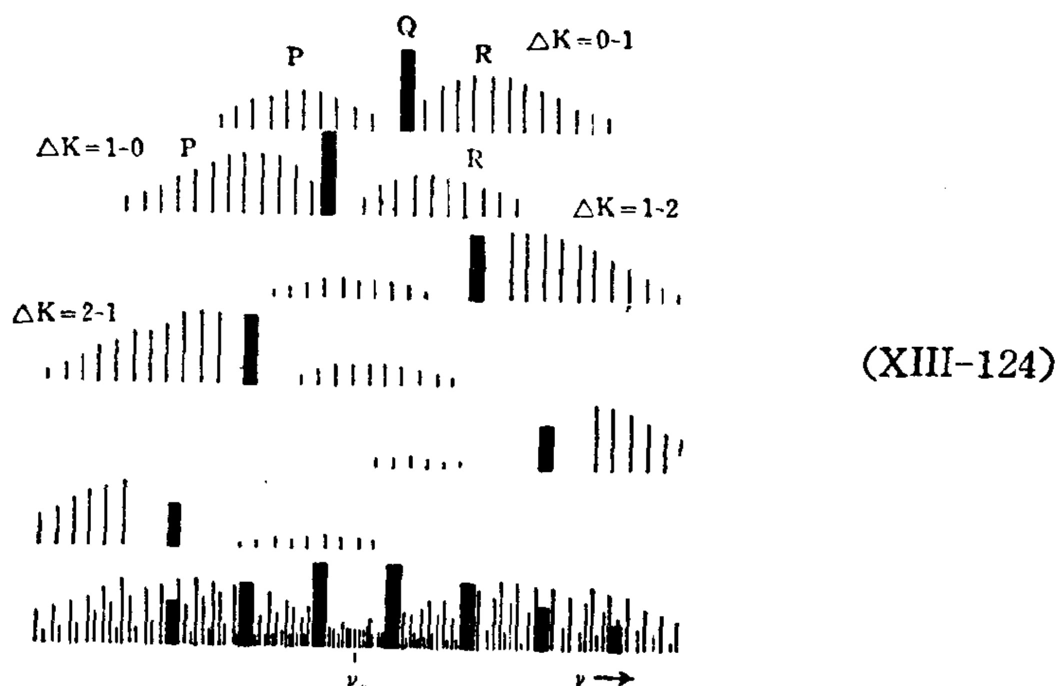
"零"或Q支，$J\to J$

$$\nu=\nu_j+\frac{\hbar}{2\pi I_A}\beta\left(K+\frac{1}{2}\right) \qquad \text{(XIII-122)}$$

"負"或P支，$J+1\to J$，

$$\nu=\nu_j-\frac{h}{2\pi I_A}\left[(J+1)-\beta\left(K+\frac{1}{2}\right)\right] \qquad \text{(XIII-123)}$$

整個"垂直"帶光譜，乃 (117)，(118)，(119) 及 (121)，(122)，(123) 各支的總和。由這些式，得見除β=整數外，各支帶的各線，將不互相重疊。即使 β=整數，由於振動與轉動的偶合，各支帶亦不恰好互疊。故一對稱陀螺分子的垂直帶光譜，是極複雜的。見下圖 (124)。



(XIII-124)

(117)—(119)，(121)—(122) 各躍遷的强度的計算法，略如 (110)—(112) 各式。玆述其結果:

R支:

$$I(J, K+1\rightarrow J+1, K)=A\frac{(J-K)(J-K+1)}{2(J+1)}e^{-E/kT}$$

(XIII-125)

Q支:

$$I(J,K+1\rightarrow J,K)=A\sum_{J=K}^{\infty}\frac{(2J+1)(J-K)(J+K+1)}{2J(J+1)}e^{-E/kT}$$

(XIII-126)

P支:

$$(J+1,K+1\rightarrow J,K)=A\frac{(J+K+1)(J+K+2)}{2(J+1)}e^{-E'/kT}$$

(XIII-127)

$$E=\frac{\hbar^2}{2I_A}[J(J+1)+\beta(K+1)^2],$$

$$E'=\frac{\hbar^2}{2I_A}[(J+1)(J+2)+\beta(K+1)^2] \qquad \text{(XIII-128)}$$

R支:

$$I(J,K\rightarrow J+1,K+1)=A\frac{(J+K+1)(J+K+2)}{2(J+1)}e^{-E''/kT}$$

(XIII-129)

Q支:

$$I(J,K\rightarrow J,K+1)=A\sum_{J=K}^{\infty}\frac{(2J+1)(J-K)(J+K+1)}{2J(J+1)}e^{-E''/kT}$$

(XIII-130)

P支:

$$I(J+1,K\rightarrow J,K+1)=A\frac{(J-K)(J-K+1)}{2(J+1)}e^{-E'''/kT}$$

(XIII-131)

$$E''=\frac{\hbar^2}{2I_A}[J(J+1)+\beta K^2],$$

$$E'''=\frac{\hbar^2}{2I_A}[(J+1)(J+2)+\beta K^2] \qquad \text{(XIII-132)}$$

上數式的A，略與（113）式相似。

上圖（124）各躍遷的强度，乃按（126)—(132）各式計算的。如光譜儀的色散率及鑑別率皆不足以顯示圖（124）各線，而祇能得其輪廓，則可於上各强度式的和，代以積分（如I_A不過小)。下圖（133）示數個β值的垂直帶的輪廓:

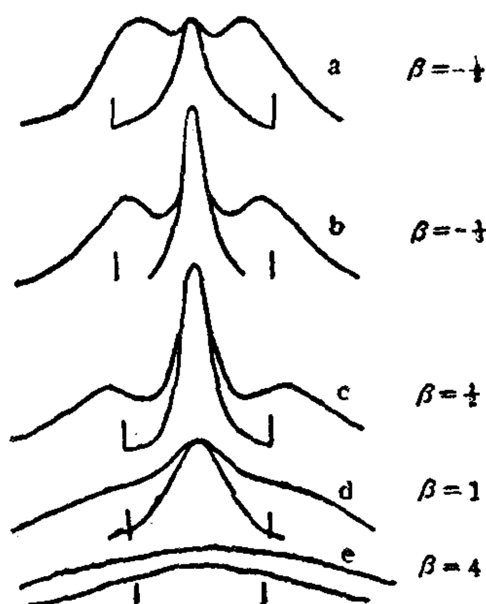
(a) $\beta=-\frac{1}{2}$, $I_A=\frac{1}{2}I_C$　（碟形分子，如 BF_3，NO_3^-）

(b) $\beta=-\frac{1}{3}$, $I_A=\frac{2}{3}I_C$　(NH_3: $I_A\cong 0.6I_C$)

(c) $\beta=\frac{1}{2}$, $I_A=\frac{3}{2}I_C$　(ND_3: $I_A\cong 1.2I_C$)

(d) $\beta=1$, $I_A=2I_C$

(e) $\beta=4$, $I_A=5I_C$



(XIII-133)